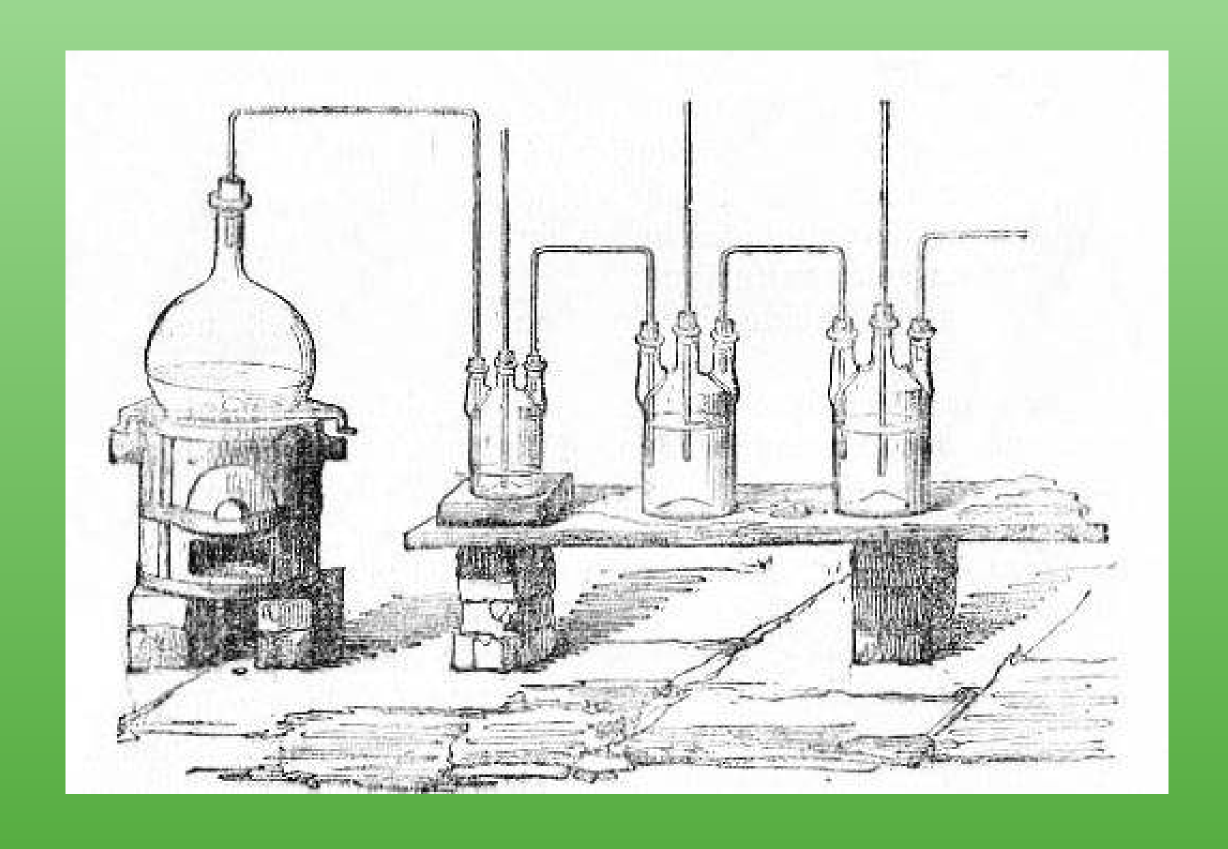
CHIMIE PRATIQUE

Un catalogue d'expériences captivantes
pour les amateurs et passionnés.



Edition définitive
augmentée de plus de 150 expériences nouvelles.
(Au total : plus de 2000 manipulation décrites)

Marc HALLET


PAGE BLANCHE

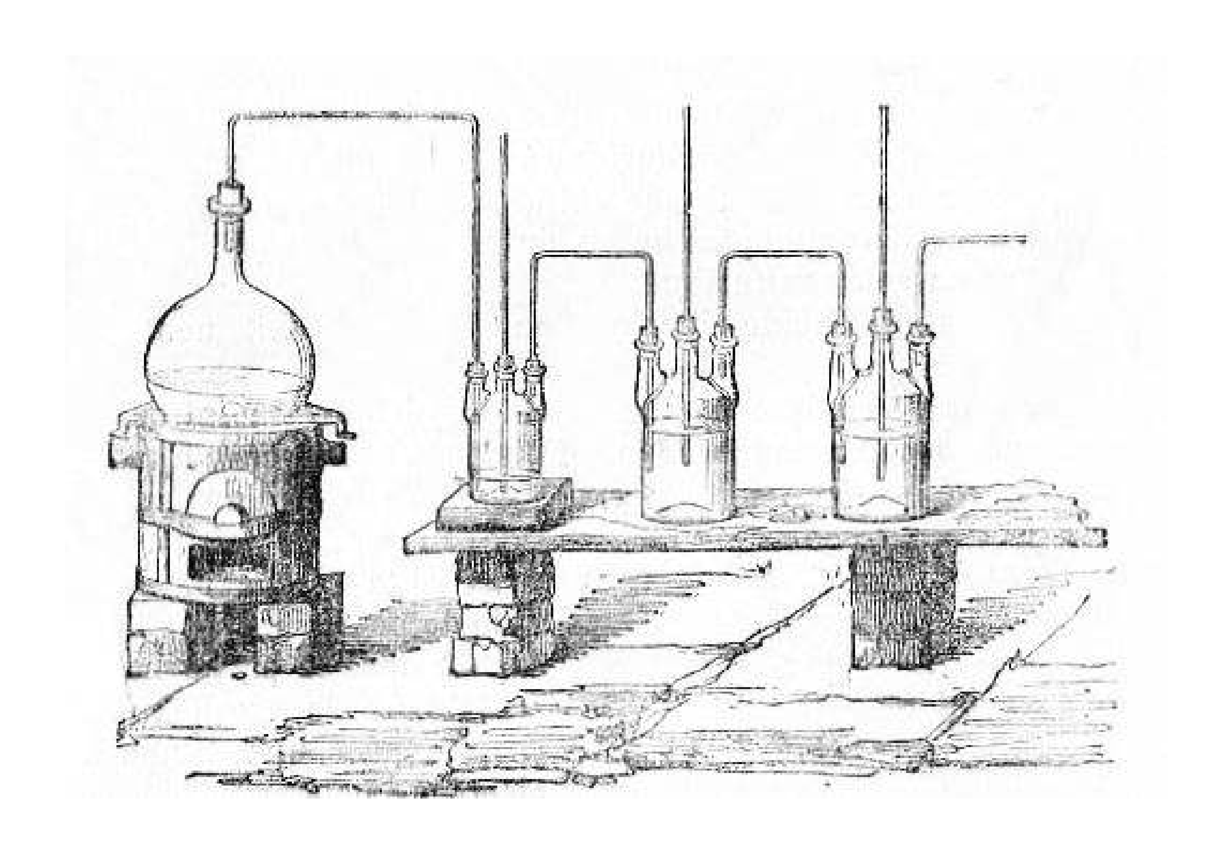

PAGE BLANCHE



PAGE BLANCHE

CHIMIE PRATIQUE

Un catalogue d’expériences captivantes
pour les amateurs et passionnés.



Edition définitive
augmentée de plus de 150 expériences nouvelles.
(Au total : plus de 2000 manipulation décrites)

Marc HALLET

La mise en page prévue pour une lecture agréable
ne sera conservée que si le fichier PDF original est utilisé.

BOMBES ET EXPLOSIFS

L’auteur a veillé à ne fournir aucun des renseignements (malheureusement disponibles sur internet) permettant de fabriquer des bombes et des explosifs aisément utilisables pour des opérations terroristes. Il n’a en effet aucune intention d’encourager ou de faciliter les activités des extrémistes ou des fous de toutes sortes. Si certaines des expériences décrites ici sont source d’explosions, leurs caractéristiques de mise en route et d’instabilité sont telles qu’elles ne conviennent pas du tout pour réaliser des engins destructeurs. Ceux qui ont envie de se muer en artilleurs amateurs n’ont donc pas avantage à s’attarder ici.

Ceci est une réédition considérablement augmentée
(plus de 150 expériences nouvelles et bien d’autres indications)
d’un ouvrage achevé en avril 2019 qui portait le même titre
et qui combinait déjà deux autres ouvrages précédents de l’auteur
(*Guide de chimie pratique*...2016/2017 et *Complément à mon guide*... 2018)

Liège - Janvier 2021

INTRODUCTION

Les lycées sont désormais à ce point contraints de faire des économies sur le matériel pédagogique et doivent à ce point respecter des consignes strictes visant à éliminer au maximum les risques de toutes sortes que leurs professeurs de chimie ont été peu à peu forcés de réduire le nombre des expériences faites en classe. Dans certains cas, même, elles ont été purement et simplement supprimées. Dans d’autres cas les élèves doivent désormais se contenter de quelques videos ou de manipulations si peu spectaculaires qu’elles ne peuvent susciter le moindre enthousiasme de leur part. Par conséquent de plus en plus de lycéens considèrent la chimie comme une science abstraite, un peu comme les mathématiques, tandis qu'un petit nombre d'autres se tournent vers Internet et plus spécialement YouTube pour y glaner quelques informations disparates au départ desquelles ils tentent parfois d'effectuer eux-mêmes des expériences surprenantes dont certaines sont elles-mêmes expliquées par des gens qui ne sont que des débutants peu expérimentés. On devine sans peine les risques ou les déboires que cette démarche peut engendrer.

Le présent ouvrage est une version considérablement refondue et augmentée d'un autre, portant le même titre, publié en avril 2019 et aussitôt diffusé sur le site internet *archive.org*. Il vise à apporter une information claire sur les différentes facettes expérimentales de la chimie. Il s’adresse principalement à des chimistes amateurs désireux de réaliser de belles expériences sans pour autant mettre en danger leur intégrité physique, leur santé ou leurs biens. Dans une moindre mesure, il s’adresse également à des enseignants qui voudraient y puiser des idées pour rendre leurs cours plus attrayants, et ce, dans la mesure où certaines expériences pourront être adaptées au matériel disponible dans les établissements scolaires où ils travaillent ainsi qu’aux impératifs de sécurité qui y prévalent.

Ceci n’est en rien un livre de chimie conventionnel puisque ses chapitres, comme leur contenu, ne suivent ni la logique imposée par les traités ou les cours de chimie classiques, ni les programmes scolaires et que les aspects théoriques du sujet sont largement laissés de côté.

Il s’agit bien plutôt d’un CATALOGUE d’expériences conçu comme un GUIDE EXPERIMENTAL pouvant servir d’introduction à une science dont le côté pratique est désormais bien trop souvent laissé de côté dans les manuels modernes.

La chimie n’est pas un jeu et on ne s’y lance pas en étant mal informé, inattentif ou en improvisant. Le mieux est de commencer par des expérimentations simples pour ensuite aller vers d’autres de plus en plus compliquées. C’est en tenant compte de cela que les expériences signalées ici ont été classées. Et c’est en tenant compte de la facilité plus ou moins grande d’obtenir certaines substances dans un laboratoire d’amateur que celles-ci ont été regroupées. L’agencement de l’ouvrage vise donc à fournir rapidement des réponses à la question « quelles expériences puis-je réaliser avec le matériel et les substances que je possède ? »

On ne devra pas s’étonner de ne trouver ici que peu d’expériences de chimie organique. En effet, c’est toujours la chimie minérale qui précède, en difficultés, la chimie organique. D’autre part, les

expériences de chimie organique, généralement moins colorées que celles de chimie minérale, sont nettement moins captivantes et souvent trop complexes pour des débutants.

J'ai dit que le présent ouvrage s'adressait principalement à des chimistes amateurs. Cela ne signifie pas des gens complètement dénués de certaines connaissances basiques, ni de bon sens ! Si des débutants pourront trouver dans les pages à venir de nombreuses idées expérimentales, je leur recommande quand même d'être bien attentifs à l'ensemble des explications fournies dans le premier chapitre qui traite d'un certain nombre de choses qu'il faut absolument connaître et assimiler au sujet de l'agencement du laboratoire et du matériel qu'on y utilise.

Je me doute que des chimistes professionnels contesteront le choix de certaines substances signalées ici, estimant qu'elles sont trop dangereuses à posséder ou à manipuler par des amateurs et qu'elles n'ont donc leur place que dans des laboratoires spécialisés ou dans l'industrie. Je tiens à leur répondre par avance qu'un tel raisonnement ressemble assez à celui qu'adoptent certains adultes à propos de l'éducation sexuelle. La simple vérité impose de dire qu'il est souvent plus inconséquent de faire l'impasse sur certaines choses ou de tenter d'en interdire la connaissance et l'usage que de répondre clairement aux questions qui surgissent et s'imposent au fil du temps. La curiosité intellectuelle des jeunes n'est jamais déplacée ; elle se justifie toujours parce qu'elle est à la base même de l'apprentissage des connaissances. Lorsqu'elle se heurte aux interdits ou à l'embarras, elle pousse malheureusement ces jeunes à aller s'informer bien souvent là où les renseignements donnés ne sont pas les plus fiables et les plus complets, ce qui représente souvent une source de dangers pour eux dont ils ne sont pas immédiatement conscients. Il est donc toujours nettement préférable de leur parler clairement de ce à quoi ils s'intéressent et de ce qu'ils sont capables de faire en leur fournissant tous les éléments nécessaires pour les mettre à l'abri de certaines erreurs dont les conséquences peuvent parfois être catastrophiques.

La chimie a des aspects fascinants, tant d'un point de vue esthétique que scientifique. Ce n'est pas un hasard si tant de jeunes garçons adorent les pétards et les feux d'artifice ! Proposer de belles expériences, parfois même spectaculaires, en expliquant la manière de les réaliser sans danger est donc le mieux qu'un professeur puisse faire pour susciter l'engouement de ses élèves en faveur d'une science dont les aspects mathématiques leur semblent souvent rébarbatifs, voire incompréhensibles.

MISE EN GARDE

Par bienveillance, j'aurais pu joindre au présent ouvrage une liste de substances à ne surtout pas mélanger entre elles. Cependant, il m'est apparu qu'en agissant ainsi, je pourrais donner à certains esprits mal tournés des idées pour réaliser des expériences spectaculaires dont ils ne sortiraient pas nécessairement indemnes. J'ai donc préféré renoncer à cela et me contenter d'une simple mise en garde (forcément réservée aux amateurs) : **n'improvisez jamais des mélanges ou des réactions !** La chimie est en effet une science exacte qui mérite qu'on s'y consacre avec beaucoup de sérieux ; mais ce n'est pas un art que chacun peut explorer à sa guise en mélangeant n'importe quoi et n'importe comment à la manière dont un peintre amateur mélangerait des colorants pour voir quelles nouvelles couleurs il obtiendrait ainsi !

CONFUSIONS, IMPRECISIONS ET ERREURS

Au fil des siècles, la terminologie s'appliquant aux substances chimiques a connu de grandes modifications. Les professionnels de la chimie ont ainsi peu à peu remplacé des appellations communes par des termes s'appuyant sur des classifications logiques et complexes. Ce fut sans doute un progrès utile pour eux ; mais pas pour les non-spécialistes. Ainsi, par exemple, il est certes moins précis, scientifiquement parlant, de parler d'acide acétique plutôt que d'acide éthanoïque ; mais la première de ces appellations est sans aucun doute plus « parlante » aux yeux du néophyte qui l'associe au vinaigre et à son odeur caractéristique. De même, parler de dichlore, de dibrome et de diiode peut dérouter des gens sachant ce que sont le chlore, le brome et l'iode sans chercher à faire si nettement la différence entre ces molécules et leurs éléments constitutifs.

Cette évolution terminologique ne s'est hélas pas faite d'un seul coup et certaines substances furent ainsi désignées successivement, au fil du temps, par toute une série d'appellations différentes ou semblables. La palme de la confusion semble revenir à la « magnésie ». Pour le sportif, elle désigne un carbonate de magnésium spécifique dont il s'enduit les mains pour les assécher. Les pharmaciens ont de leur côté parlé de magnésie lourde, de magnésie légère, de magnésie calcinée, de magnésie liquide ou de lait de magnésie pour désigner différentes choses dont l'oxyde de magnésium ou l'hydroxyde de magnésium, voire même le bicarbonate de magnésium. De quoi y perdre son latin de cuisine pharmaceutique !

Il faut ajouter à tout ce qui précède qu'au sein d'un large public persistent encore des usages très anciens faisant référence au mode de fabrication de certains produits. Ainsi, dans certains commerces, parle-t-on encore couramment de vitriol pour désigner l'acide sulfurique et d'esprit de sel ou d'acide muriatique pour dénommer l'acide chlorhydrique.

Afin d'être bien compris des chimistes amateurs et de ne pas les désorienter, j'ai choisi de nommer ici la plupart des substances d'après leur appellation la plus courante. Le chimiste chevronné traduira aisément, s'il le juge nécessaire, en d'autres termes qui lui conviendront mieux, et ce, en substituant par exemple « chlorure d'hydrogène » à « acide chlorhydrique ».

Du fait que la chimie est enseignée d'une manière de plus en plus théorique, ses notions de base, mal assimilées, ont tendance à s'oublier assez rapidement. Voilà qui est source d'erreurs largement répandues. Par exemple, nombreux sont ceux qui confondent le chlore et l'eau de javel, voire l'acide chlorhydrique. Il m'est ainsi arrivé de lire dans un quotidien qu'il y avait eu une fuite d'acide chlorhydrique dans une piscine ! En mars 2017, toute la presse belge signala qu'une fuite d'acide nitrique s'était produite dans le village de Zevekote et qu'elle était visible sous la forme d'un immense nuage jaune. En fait, il s'agissait d'une fuite de dioxyde d'azote, ce qui n'est pas du tout la même chose et ce qui n'a pas du tout les mêmes conséquences. La confusion est également souvent totale entre ammoniac et ammoniaque, le premier mot désignant le gaz et le second sa solution aqueuse. Trop souvent, également, dans des versions françaises de films américains, on entend parler de nitrogène en lieu et place d'azote. Quant aux romans policiers, ils confondent généralement l'arsenic qui est un élément (As), avec l'anhydride

arsénieux (trioxyde d'arsenic en langage scientifique moderne) qui est le sel (As_2O_3) le plus communément responsable de graves empoisonnements. Cette substance, aujourd'hui interdite, était vendue jadis, mélangée à d'autres comme des sels de thallium, sous l'appellation de « mort aux rats ».

Rien n'est plus humiliant, pour un professeur de chimie, que de rater une expérience devant ses élèves narquois et rien n'est plus frustrant pour un chimiste amateur que de ne pas réussir à obtenir les résultats expérimentaux annoncés par un livre de chimie qui paraissait bien fait. Pourquoi arrive-t-il donc qu'une expérience ne marche pas du tout, se déroule d'une manière imprévue ou parfois même s'emballe sans raison apparente au point de déboucher sur de la casse de matériel ou même des blessures ?

Une réaction chimique dépend toujours de plusieurs facteurs. Celui dont tout chimiste débutant mesure très vite l'importance est la température. Ceux dont il sous-estime le plus souvent l'importance au point même de souvent les ignorer sont la pression ainsi que le type de lumière et son intensité. Mais il est un autre facteur essentiel dont il faut impérativement tenir compte ; c'est la concentration ou la pureté des substances utilisées. Certaines expériences ne marchent tout simplement pas ou donnent des résultats inattendus parce que les substances utilisées sont impures. Elles peuvent l'être dès leur achat (certains produits destinés à la droguerie) mais elles peuvent se modifier également suite à un mauvais stockage. L'inverse peut être vrai : aucune réaction ne se produit parce que les substances en présence sont d'un trop grand degré de pureté (cas de certains métaux qui ne réagissent pas au contact de certains acides). Mais la chose importante à toujours garder à l'esprit c'est qu'une simple variation des concentrations des substances en présence peut modifier considérablement les résultats attendus. On ne doit donc jamais hésiter à recommencer une expérience qui n'a pas donné les résultats escomptés en modifiant alors, séparément, la concentration de chacune des différentes substances mises en présence.

D'autres raisons peuvent encore entraîner des déboires...

J'ai pratiqué la chimie, en amateur passionné, pendant plus d'un demi siècle, cherchant sans cesse, dans de nombreux livres et sous la plume d'auteurs réputés, des descriptifs aussi précis que possible d'expériences simples ou complexes. A mon grand étonnement, j'ai ainsi pu constater que les omissions, les imprécisions, les contradictions et même les erreurs fourmillent dans les traités de chimie...

L'omission la plus courante consiste à ne pas préciser qu'il faut chauffer pour obtenir le résultat escompté. Une autre omission touche à la durée de l'expérience à propos de laquelle il n'est souvent rien dit. Or, les chimistes amateurs ont une fâcheuse tendance à croire que les réactions chimiques que décrivent certains auteurs ou une équation sont immédiates alors que certaines réclament de longues minutes, des heures et parfois même des jours entiers.

BIEN OBSERVER ET ETRE PATIENT

Une erreur fréquemment commise par de nombreux expérimentateurs est d'agiter leurs flacons dès qu'ils y mettent en présence des substances susceptibles d'y réagir. Il vaut bien souvent mieux y regarder de près, attentivement, sans trop vite agiter ! En effet, c'est ainsi qu'on peut apercevoir, par exemple, les diverses colorations qu'un précipité peut prendre avant d'en adopter une qui soit homogène.

Une autre erreur consiste à jeter les résultats d'une réaction sans attendre qu'elle puisse, éventuellement, évoluer. En effet, beaucoup de réactions évoluent dans le temps au bout de quelques minutes, quelques heures, quelques jours ou même davantage. Certaines découvertes eurent même pour origine des flacons qu'on avait oubliés ici ou là...

Dans beaucoup d'ouvrages pédagogiques, on lit qu'il a suffi à Lavoisier de chauffer du mercure à l'air libre pour obtenir de l'oxyde de mercure rouge pesant davantage que le mercure du départ, mais qu'après avoir enfermé le métal liquide dans un ballon relié à une cuve à mercure l'illustre chimiste constata alors que la masse de l'ensemble restait identique. D'où il conclut que le changement constaté lors de la première expérience était causé par l'oxygène de l'air qui s'était combiné au mercure. Ainsi

résumée, l'expérience paraît simple et même rapide à réaliser. Mais si au lieu de se contenter de ces résumés modernes on consulte les propres publications de Lavoisier, on apprend qu'il dut chauffer pendant douze jours et que la première petite tache d'oxyde rouge n'apparut à la surface du mercure que le second jour. C'est le genre de « détail » dont l'omission peut évidemment perturber pas mal l'expérimentateur qui voudrait refaire à son compte cette expérience historique.

Outre les omissions dont il vient d'être question, on peut relever ici et là bien des imprécisions ou des contradictions. Dans un ouvrage collectif comme le célèbre *Dictionnaire de Chimie* de Wurtz qui bien qu'ancien demeure encore aujourd'hui un ouvrage de référence, on trouve souvent des phrases du genre « Untel dit que, mais Untel dit que... ». N'est-il pas surprenant, étant donné l'importance que devait avoir cet ouvrage, qu'on ne se soit pas donné la peine à l'époque de vérifier qui avait raison ? Autre exemple du même genre : dans l'immense et incontournable *Traité de Chimie Minérale* publié pour la première fois sous la direction de Paul Pascal entre les deux guerres mondiales et réédité ensuite plusieurs fois jusque dans les années '60, il est fréquent de trouver, dans les propriétés physiques des substances décrites, des imprécisions quant à leur température d'ébullition, plusieurs différentes étant signalées.

Autre exemple encore : en page 258 du premier des quatre tomes du *Traité de chimie minérale et organique* de MM. Wilm et Hanriot (Paris, Masson, 1888), on trouve ce paragraphe :

Suivant certains auteurs, l'eau oxygénée pure est sans action sur l'iodure de potassium (Meissner, Struve, Lœw) ; suivant d'autres, il n'y a d'action que si l'eau oxygénée est concentrée ou en vapeur (Schœnbein). Enfin, d'après Weltzien, elle aurait toujours lieu, mais plus ou moins rapidement, et cela en plusieurs phases :

$$2KI + H^2O^2 = K^2O^2 + 2HI$$
$$K^2O^2 + H^2O = 2KHO + O$$
$$2HI + O = H^2O + I^2.$$

On ne peut manquer d'être surpris par le manque de curiosité scientifique de ces deux professeurs de Facultés qui se contentèrent de reprendre les affirmations des uns et des autres sans les vérifier alors qu'il était aisé de le faire. Cette expérience provoque aujourd'hui l'étonnement d'un grand nombre de gens qui la trouvent décrite et montrée sur internet sous le nom un peu ridicule de « pate dentifrice de l'éléphant » parce que le jet mousseux qui s'élance du flacon réactif fait effectivement songer à de la pate qu'on ferait surgir d'un tube de dentifrice en l'écrasant d'un seul coup.

A force de simplifier pour des raisons sans doute pédagogiques, certains auteurs ont fourni des explications parfaitement absurdes. En voici deux exemples trouvés dans le *Cours Elémentaire de Chimie* de A. Maillard (Paris, De Gigord, 1921) et les *Leçons Elémentaires de Chimie* de Berthe Bussard et Hélène Dubois (Paris, Belin, 1897). Pour expliquer que c'est en analysant les gaz de combustion de diamants placés sous une cloche que Lavoisier démontra qu'ils étaient formés de carbone, les auteurs de ces ouvrages destinés à l'enseignement se contentèrent d'écrire que Lavoisier utilisa pour ce faire une lentille et la firent représenter à la manière d'une simple loupe (voir illustration 1).

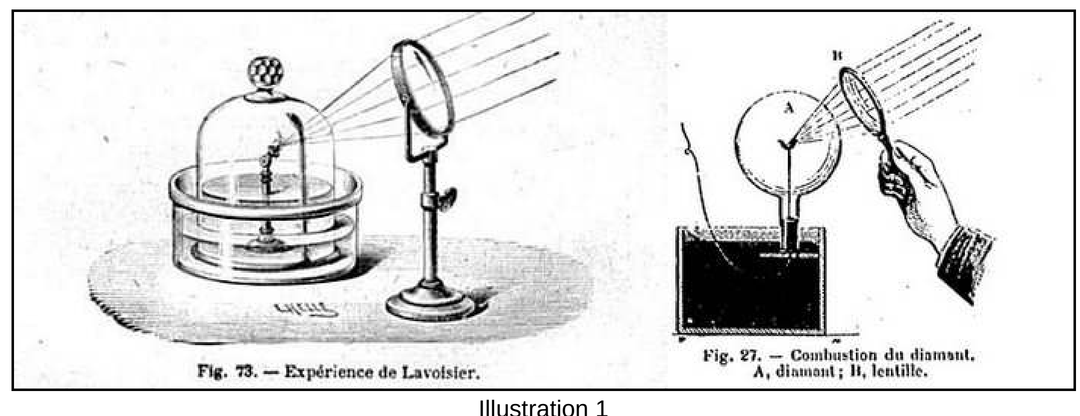


Fig. 73. — Expérience de Lavoisier.
Fig. 27. — Combustion du diamant. A, diamant ; B, lentille.

Illustration 1
A gauche : schémas tiré du livre de Maillard
A droite : schémas tiré du livre de Bussard et Dubois

Mais essayez donc de brûler un diamant à l'aide d'une simple loupe ! En vérité, Lavoisier utilisa une énorme lentille, dite « du Palais Royal », fabriquée dans un verre particulièrement transparent par Ehrenfried Walther von Tschirnhaus qui était un maître dans ce domaine. Si les trois auteurs précités avaient été rigoureux, ils auraient en outre pu préciser que Lavoisier dut réaliser différents types d'expériences sur ce sujet pour arriver à proposer une démonstration complète.

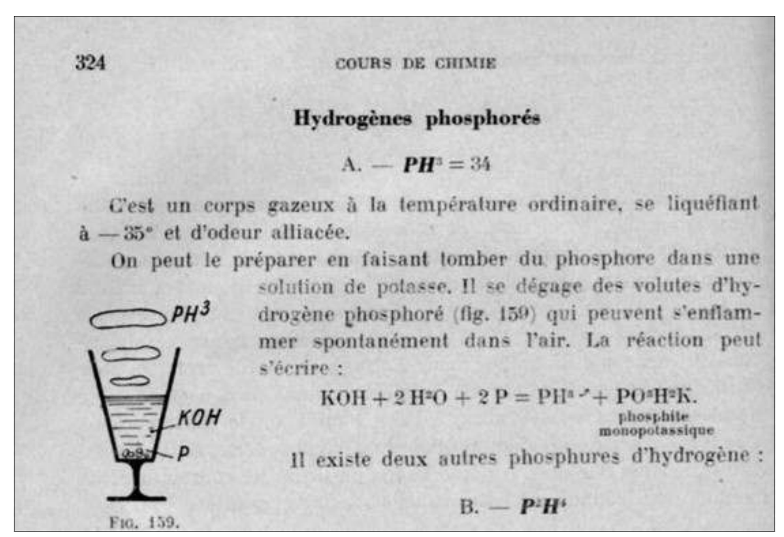
Le moment convient, je crois, de signaler le très intéressant article que Josette Fournier signa concernant l'expérience de Lavoisier visant à découvrir la composition de l'air. Cet article, que l'on peut aisément trouver sur internet, montre que de nombreux chimistes célèbres, en relatant cette expérience décisive, se sont à ce point écartés de la réalité qu'on peut conclure qu'ils n'ont eux-mêmes jamais réalisé cette manipulation et qu'ils ont même mal recopié ce que d'autres avaient écrit avant eux !

Abordons à présent certaines erreurs...

Les plus communes et les plus vénielles peuvent résulter de la distraction de l'auteur ou de l'un de ceux qui concoururent à la mise en page d'un livre. Ainsi, par exemple, dans le livre de Paul Remy-Genneté intitulé *700 Expériences de Cours de Chimie* (Paris, Presses Universitaires de France, 1962) on trouve, en page 499, un descriptif d'expérience où ne sont utilisés que du chlorure de magnésium et de l'acide chlorhydrique. Or l'auteur précise qu'en réagissant entre eux, ils donnent du chlorure... d'ammonium ! Plus loin, en page 526, un schémas montre la combustion de la poudre d'aluminium, sauf qu'une flèche indique « Mg » comme étant le métal employé.

Mais voici autre chose encore : en 1909, à la page 109 de son livre *Chemical Lecture Experiments* (New York, MacMillan Company) le chimiste Francis G. Benedict expliqua qu'il était possible de préparer de l'acide bromhydrique en faisant réagir, à chaud, du bromure de potassium avec de l'acide sulfurique dilué (3 vol. d'acide concentré pour un vol. d'eau). Il précisa encore que la faible quantité de brome qui pouvait se dégager en même temps que HBr pouvait être aisément éliminée par un tube en U renfermant du phosphore rouge. Voilà donc, en apparence, une manière simple de préparer le gaz bromhydrique. Hélas ! Dès 1861, dans ses *Premiers éléments de chimie* (Paris -Masson et Garnier) le chimiste Regnault avait déjà signalé les inconvénients de cette méthode. En effet, la réaction de l'acide sulfurique sur le bromure de potassium produit de grandes quantités de brome mais également du SO_2 qu'il n'est pas facile de séparer du reste. La quantité de brome est même telle que le phosphore rouge placé dans le tube en U peut fort bien s'enflammer ! En outre, ce n'est pas de l'acide dilué qu'il faut utiliser mais bien de l'acide concentré car un acide dilué ferait se dissoudre immédiatement HBr très avide d'eau et cela en diminuerait ou stopperait le dégagement. De quoi se demander si Benedict utilisa jamais la méthode qu'il préconisa...

La comparaison entre les différents descriptifs d'une même expérience proposés par divers auteurs peut démontrer que certains d'entre eux se sont livrés à un plagiat pur et simple en recopiant mot à mot un de leurs prédécesseurs sans même signaler leur emprunt. Il y a là encore de quoi se demander s'ils ont eux-mêmes jamais réalisé l'expérience dont ils parlent. D'autres auteurs, sans véritablement plagier, se sont contentés de recourir à des souvenirs livresque approximatifs pour décrire des expériences qu'ils ne firent de toute évidence pas. Ainsi, dans le *Cours de chimie à l'usage des candidats aux concours administratifs et techniques* du professeur Balloul (Paris, Librairie de l'Enseignement Technique, 1935) on peut lire en page 324 (voir illustration 2) qu'il suffit de faire tomber du phosphore dans une solution de potasse pour obtenir du PH_3 qui se dégagerait alors de la solution sous forme de volutes de fumée. Non seulement il n'est pas précisé l'essentiel, à savoir s'il s'agit de phosphore rouge ou jaune ; mais le dessin montrant


324 COURS DE CHIMIE

Hydrogènes phosphorés

A. — $PH^3 = 34$

C'est un corps gazeux à la température ordinaire, se liquéfiant à —35° et d'odeur alliacée.

On peut le préparer en faisant tomber du phosphore dans une solution de potasse. Il se dégage des volutes d'hydrogène phosphoré (fig. 159) qui peuvent s'enflammer spontanément dans l'air. La réaction peut s'écrire :

$$KOH + 2\,H^2O + 2\,P = PH^3 \nearrow + PO^3H^2K.$$

phosphite monopotassique

Il existe deux autres phosphures d'hydrogène :

B. — P^2H^4

Illustration 2

un simple verre à pied confirme une erreur monumentale dans le descriptif expérimental : cette expérience ne donne aucun résultat à froid !

Voici encore un autre cas, relevé cette fois dans le second des quatre tomes d'un ouvrage pédagogique intitulé sobrement *Chimie* (Liège, Libr. Sciences et Lettres, 1953) écrit par Robert Petit, Docteur en Sciences chimiques et enseignant. En page 285 de ce livre se trouve un schémas expérimental complexe (voir illustration 3).

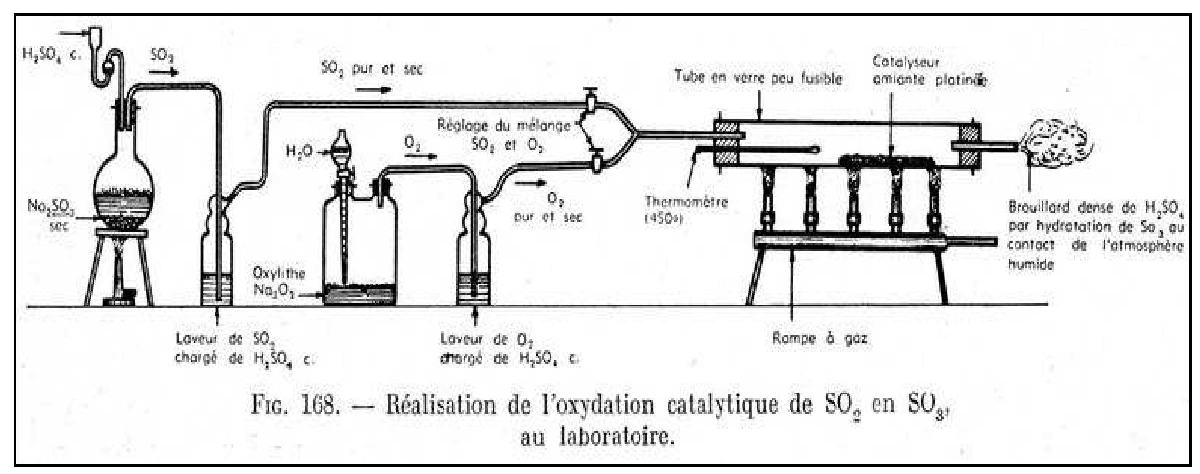


FIG. 168. — Réalisation de l'oxydation catalytique de SO_2 en SO_3, au laboratoire.

Illustration 3

Dans le ballon à gauche se trouve du sulfite de sodium "sec" est-il précisé ; et pourtant, on voit que ce sulfite est surmonté d'une épaisse couche d'un liquide. Admettons qu'il s'agisse de l'acide H_2SO_4 versé par l'entonnoir supérieur. Deux problèmes surgissent cependant. D'abord, il s'agit d'une réaction qui s'opère à froid, de telle sorte que la présence du bec bunsen sous le ballon est totalement inadéquate. D'autre part, lorsque cet acide est versé sur le sulfite de sodium sec, il se dégage certes du SO_2, mais il se forme ensuite rapidement une croûte sur le sel qui empêche la réaction de se poursuivre. Ce serait en vain qu'on ajouterait autant d'acide que ce qui est indiqué sur le schémas. On lira plus loin comment il convient de procéder pour éviter la formation de la croûte dont question ici.

Au centre du schémas, on trouve deux robinets. De courtes flèches les désignent par la mention « réglage du mélange SO_2 et O_2 ». Imaginons donc un instant que l'on ferme, ne serait-ce que légèrement, le robinet placé sur le tube par où vient le SO_2. Il se produira aussitôt une surpression dans le ballon réacteur (et le flacon laveur) qui aura pour conséquence que le SO_2 cherchera à s'échapper par l'entonnoir dit de sécurité dans lequel est versé le H_2SO_4. L'acide contenu dans l'anse de cet entonnoir sera alors projeté au dehors ! Imaginons au contraire qu'on ferme partiellement le robinet par où passe O_2. Le flacon réacteur étant quant à lui fermement obturé par un entonnoir à robinet, la surpression produite dans ce cas fera très probablement sauter le bouchon du flacon laveur qui est, dans cette partie de l'appareillage, l'élément le moins solidement fixé.

Autant d'erreurs accumulées dans un seul schémas explicatif démontrent évidement que l'auteur n'a pour le moins jamais effectué cette expérience de la manière dont elle fut décrite.

Un autre exemple tout aussi instructif se trouve en page 128 de l'ouvrage de Paul Remy-Genneté dont question déjà plus haut. Il y est dit qu'il suffit de verser un lait de chaux dans un flacon de chlore puis d'agiter pour voir la couleur du chlore disparaître et constater que le vase fait ventouse sur la paume de la main. Jusque-là, c'est exact. Mais l'auteur continue en disant qu'il suffit alors d'ajouter un peu de HCl pour voir reparaître la couleur du chlore. Or, s'il n'est déjà pas facile, dans un amphithéâtre, de montrer la couleur du chlore dans un vase, prétendre qu'elle reparaît en versant un peu d'acide dans le liquide relève du rêve. En effet, la quantité de chlore dans le vase est si faible au départ que si l'on verse de l'acide dans le liquide celui-ci attaquera aussi la chaux et formera du CO_2 incolore qui, mélangé au chlore éventuellement produit, rendra celui-ci encore moins visible. En fait, l'auteur semble avoir fusionné artificiellement dans son esprit deux expériences bien différentes, la seconde consistant à verser de l'acide sur une grande quantité de chlorure de chaux solide ou dilué mélangé à un peu d'eau. Cette chimie-là a été rêvée mais certainement pas pratiquée !

Avant d'en terminer avec les nombreuses remarques et constatations du présent chapitre introductif, je me dois de souligner un dernier aspect de la littérature chimique.

Au fil du temps, les connaissances relatives à l'impact écologique et physiologique des substances chimiques les plus diverses n'ont cessé de s'affiner. Nombre de substances jadis utilisées dans la pharmacopée ont ainsi été retirées de celle-ci du fait même de leur nuisance avérée à court ou moyen terme ; nuisance qui n'avait pas été constatée préalablement. Dans les laboratoires de chimie, de plus en plus de prudence s'est ainsi imposée par rapport à la manipulation des substances.

Dans les traités de chimie antérieurs à la seconde guerre mondiale, il n'était pas rare de lire des commentaires relatifs au goût que pouvait avoir telle ou telle substance chimique, ce qui signifiait clairement qu'elles avaient été goûtées, ce qui était pour le moins dangereux, voire aberrant ! Mais voici mieux : dans son livre *Manipulations de chimie - Métalloïdes*, paru à Paris chez Dupont en 1899, le chimiste Mermet pouvait encore écrire en page 750 : « Le borax ne semble pas dangereux pour l'homme, qui peut en absorber de 5 à 15 grammes et plus par jour, mais il ne paraît pas en être de même pour les végétaux. En effet, une solution étendue d'acide borique tue rapidement les plantes. » Or, si le borax et ses dérivés furentt longtemps utilisé en pharmacie comme désinfectant et en tant qu'adjuvant de produits lessiviels, on sait aujourd'hui qu'à faible dose déjà il sont si toxiques pour la reproduction que leur vente est désormais sévèrement contrôlée.

Avant d'utiliser certains produits chimiques, les chimistes amateurs feront donc bien de consulter les fiches toxicologiques les concernant sur des sites internet comme celui de l'INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles-France) ou de la CNESST (Commission des Normes, de l'Equité, de la Santé et de la Sécurité du Travail - Canada).

1. LE MATERIEL

Le chimiste amateur (ou l'enseignant s'il donne des cours particuliers), doit forcément disposer d'une certaine quantité de matériel et de produits divers. On pourrait cependant dire à ce propos que rien n'est vraiment jamais indispensable mais que rien non plus n'est jamais vraiment inutile. Il revient en effet à chacun d'estimer ce qui lui est nécessaire ou suffisant pour expérimenter tout en tenant compte du budget et de l'espace de travail dont il dispose. Attention cependant à ne jamais sacrifier la qualité au profit de la quantité. Si pour un débutant des produits de qualité industrielle peuvent suffire, en revanche un matériel fragile ou mal adapté est à proscrire.

1.1. AGENCEMENT DU LOCAL OU DES LOCAUX

Le local où auront lieu les expériences chimiques doit être d'une surface telle qu'il permette de s'y mouvoir à l'aise. Une zone de travail étriquée provoque en effet souvent des renversements de flacons et de produits.

La paillasse est le nom qu'on donne au meuble sur lequel sont réalisées la plupart des expériences. Ce meuble doit être solide et stable. Sa surface supérieure doit être bien plane et horizontale, résistante autant que possible aux flammes, à la chaleur et aux produits corrosifs. Elle sera donc de préférence carrelée ; le verre et certaines matières plastiques étant également acceptables mais avec des inconvénients évidents. On évitera absolument une surface en bois et le métal sera proscrit.

La paillasse sera habituellement flanquée d'un évier destiné principalement à nettoyer la verrerie. On le choisira de préférence en matière plastique plutôt qu'en porcelaine afin d'éviter la casse de la verrerie lors des nettoyages. Sa cuve sera large et profonde afin qu'elle puisse contenir des vases d'un assez grand volume. Un ou plusieurs robinets d'eau dotés de raccords coniques (appelés également « tétines étagées ») permettant d'y fixer aisément des tuyaux souples arriveront au-dessus de cet évier. Un égouttoir spécifiquement destiné aux laboratoires de chimie ou de biologie, hérissé de nombreuses pointes destinées à accueillir la verrerie, sera fixé solidement tout près de l'évier. Il sera en matière plastique ou en métal recouvert d'une protection plastique.

Une ou plusieurs prises électriques de sécurité se trouveront à proximité immédiate de la paillasse.

L'aération du local et l'évacuation des gaz ou vapeurs toxiques sont de première importance. Dans les laboratoires professionnels on travaille souvent à l'aide de « sorbonnes » qui sont des meubles spéciaux conçus pour l'extraction des gaz et vapeurs. De tels appareils sont hors de portée, financièrement, des chimistes amateurs. Les hottes ménagères ou de type Horeca ne conviennent pas car elles seraient rapidement mises hors d'usage par certains gaz corrosifs comme par exemple le chlore ou l'acide chlorhydrique. Le mieux est donc de prévoir une fenêtre ouvrante fixée dans le plafond ou dans un mur proche la paillasse à condition que celle-ci ne s'ouvre pas sur un lieu de passage piétonnier !

A défaut de disposer d'une sorbonne à l'épreuve des produits corrosifs, on peut aisément évacuer les gaz s'échappant du dernier flacon d'une expérience en utilisant un tuyau en PVC qui sera relié à un tube en verre traversant un mur pour déboucher à l'extérieur loin d'une zone de passage pour les humains ou les animaux. Ce tuyau en PVC pourra également être dirigé dans un ventilateur puissant et résistant aux produits corrosifs qui aspirera l'air intérieur pour le refouler à l'extérieur. Dans la limite du possible, avant d'effectuer tout rejet à l'air libre, on fera cependant en sorte que les gaz résultant d'une réaction puissent barboter dans un liquide qui les absorbera ou les neutralisera. Quant aux déchets chimiques, ils seront stockés et évacués en respectant autant que possible le bon sens écologique et les précautions de mise.

La verrerie, les appareils électriques et les produits doivent être stockés dans des armoires solides, bien fixées aux murs et pouvant être fermées de telle manière que même un tremblement de terre ne puisse précipiter leur contenu sur le sol. On évitera autant que possible de placer des produits chimiques sur de simples rayonnages ou, si on en place, on veillera à ce qu'ils ne puissent causer de graves accidents en cas de chute et de rupture des flacons. On ne placera donc jamais d'acides concentrés ou de solvants inflammables sur de hautes étagères !

Les produits ne doivent évidemment pas être tous stockés au même endroit, et ce, pour éviter des réactions entre eux en cas de bris des flacons. Le même type de précaution doit être adopté pour des flacons contenant des substances hautement inflammables ou explosives. Tout cela relève certes du simple bon sens, mais il est utile de rappeler parfois ces règles élémentaires.

Les quantités de produits stockés doivent toujours être en proportion des nécessités réelles. S'il n'y a aucun inconvénient à stocker de grandes quantités d'eau déminéralisée, il serait par contre absurde et dangereux de stocker de grandes quantités de matières inflammables, explosives ou même simplement très corrosives.

La température du local de stockage doit être fraîche tandis que celle du local d'expérimentation doit être agréable sans être trop élevée.

Les locaux où sont stockés les produits doivent être correctement aérés en permanence pour éviter toute accumulation de vapeurs explosives ou toxiques. Le local où s'effectuent les expériences doit quant à lui pouvoir être fortement aéré ou vidé de ses occupants en très peu de temps.

Lors des manipulations de produits, l'aération du local ou l'aspiration des vapeurs ne suffisent pas à écarter tout danger d'explosion ou d'intoxication. Il faut en outre respecter certaines règles élémentaires de prudence. Ainsi, en présence d'une flamme ou d'une source importante de chaleur, ne faut-il jamais déboucher ou laisser ouvert le flacon d'un produit dont les vapeurs sont hautement inflammables. Une vigilance toute particulière devra être de mise, par exemple, lors de l'utilisation d'éther ou de sulfure de carbone car leurs vapeurs s'étendent rapidement en dehors du flacon et sont très explosives. Elles ont en outre un impact physiologique puisqu'elles peuvent rapidement provoquer des vertiges ou de la somnolence, voire, dans le cas du sulfure de carbone, des atteintes graves pouvant entraîner la mort.

Lors de toutes les manipulations de produits on portera des gants de latex résistants bien que très souples et fins, et ce, surtout quand on débute et qu'on manque encore d'une certaine habileté. Ces gants sont destinés à éviter certains types de brûlures par des produits acides ou caustiques, mais ils préviennent également le contact direct entre des substances cancérigènes ou mutagènes susceptibles de pénétrer directement dans l'organisme au travers de la peau. Ces gants ne constituent cependant pas une protection absolue et mieux vaut donc être très attentif lorsqu'on manipule des substances pour les faire passer d'un flacon dans un autre. Une bonne précaution consiste à bien nettoyer quotidiennement à grande eau chaque surface où des produits ont été transvasés.

1.2. LE MATERIEL UTILE

1.2.1. LES STATIFS

Plutôt que d'utiliser un ensemble de statifs métalliques coûteux qui ne sont jamais vraiment totalement stables, il vaut mieux s'équiper, au départ, d'une grille fixe de plus ou moins un mètre de hauteur sur minimum un mètre vingt de largeur. Elle sera formée de barres horizontales et verticales nécessairement métalliques et rondes, fixées entre elles par des noix de serrage prévues à cet effet ; les

barres verticales étant quant à elles fixées à leur base dans des pieds métalliques vissés directement sur le plan de travail de la paillasse. Les pieds et les noix de serrage des barres seront achetés auprès d'équipementiers professionnels spécialisés soit dans le matériel de chimie soit dans certains types de rayonnages ou vitrines de magasins. Les barres métalliques rondes pourront être en acier inoxydable, en duralumin ou simplement en aluminium poli, lequel se recouvre à la longue d'une couche d'oxyde très résistante. On les trouvera chez des vendeurs spécialisés ou dans certains magasins de bricolage. Il faut éviter les barres en acier ordinaire qui rouillent très rapidement ou les tuyaux en cuivre qui s'oxydent vite. A cette grille fixe qui supportera tous les types de montages, on pourra joindre, parfois, l'un ou l'autre statif métallique indépendant doté d'une lourde base, généralement triangulaire ou rectangulaire. La grille fixe ici décrite peut parfois être remplacée par une grille transportable, fixée à deux lourds statifs placés aux deux extrémités du montage. Le bons sens indique qu'une telle grille doit être d'un encombrement moyen (+/- 80 cm de hauteur sur 100 de largeur) afin de pouvoir être aisément déplacée.

Pour fixer la verrerie et certains appareils, on utilisera toutes sortes de pinces, d'anneaux et de plateaux spécialement conçus à cet effet et maintenus par des noix de serrage diverses elles-mêmes solidement fixées à la grille ou aux statifs. Ces derniers accessoires pourront être achetés dans le commerce spécialisé, sur des sites réservés au matériel d'occasion ou même sur des brocantes. On aura soin, dans un montage conçu par l'emboîtement d'accessoires en verre rodés, de ne pas trop serrer toutes les pinces afin de laisser subsister un certain « jeu » qui évitera le bris de la verrerie en cas de tensions ou de vibrations dues à la réaction elle-même. Il est fort utile de glisser des languettes de mousse, de silicone ou de caoutchouc entre la surface des flacons et les mâchoires des pinces qui les maintiennent. Ces languettes joueront en effet le rôle d'amortisseurs en cas de vibrations.

Il existe un dernier accessoire précieux dont il est bon de posséder au moins un exemplaire : c'est un « boy », à savoir un élévateur métallique pouvant être ajusté précisément en hauteur à l'aide d'une molette. Il en existe de tailles différentes, les plus petits ne disposant que d'un plateau horizontal moins grand qu'un paquet de cigarette. L'illustration 5 montre un « boy » d'une taille bien plus importante puisque le ballon qui y est posé a une contenance d'un litre. Le « boy » est évidemment pratique pour soutenir une partie d'un montage ; mais il est surtout nécessaire pour soutenir des équipements de chauffage comme des chauffe-ballons électriques ou des bains de sable, d'huile ou d'eau qui conservent une forte chaleur résiduelle même lorsqu'on coupe leur alimentation en gaz ou électricité. En effet, on peut faire cesser rapidement l'apport de calories qu'ils fournissent à un flacon rien qu'en faisant descendre le « boy », ce qui a pour effet d'éloigner rapidement de ce flacon la source de chaleur. Cela peut s'avérer très utile en cas d'emballement d'une réaction. Malheureusement, le « boy » reste un accessoire très coûteux et les moins onéreux ne sont hélas pas nécessairement à recommander car ils sont parfois fragiles et dotés d'un mécanisme peu précis (le plateau pouvant se soulever de travers).



Illustration 4

1.2.2. LA VERRERIE COURANTE

La verrerie doit être de bonne qualité. Il faut se méfier en particulier de celle, anciennes, achetée sur des brocantes et faite d'un verre très fragile et peu adapté aux modes de chauffage modernes. Il faut se méfier tout autant de certaines fabrications modernes d'origine chinoise ou indienne, peu résistantes aux chocs mécaniques parce que beaucoup trop minces.

Les appareils de laboratoire modernes sont principalement fabriqués au départ de deux types de verre : le verre sodo-calcique dit « verre de chimie » et le verre borosilicaté appelé parfois erronément « Pyrex » (ce terme désignant non un type de verre mais une marque déposée). Le verre sodo-calcique est relativement fragile, car très sensible aux chocs thermiques. Il convient cependant à certains types d'appareils qu'on ne chauffe jamais comme par exemple un verre à pied, une éprouvette graduée ou une pipette. Dans la mesure du possible, il faut cependant de préférence choisir des appareils en verre borosilicaté, lesquels sont majoritairement employés dans les laboratoires modernes non seulement pour leur résistance aux chocs thermiques, mais également pour leur neutralité chimique et leur robustesse mécanique. Les deux plus grandes marques sous lesquelles ce type de verre est vendu sont Pyrex et Schott/Duran. Si Pyrex désigne toujours du verre borosilicaté de type 3.3, en revanche ce n'est pas toujours le cas pour la firme Schott/Duran qui commercialise aujourd'hui plus de 400 verres différents !

Parmi ceux-ci, l'actuel boro 3.3 correspond à peu de chose près à l'ancien D50 de la même marque tandis que leur G20, appelé aussi « Fiolax », est également un verre borosilicaté, mais aux performances moindres. Les performances des verres tiennent en effet principalement à leur coefficient de dilatation : plus celui-ci est faible (3.3 pour les boros de bonne qualité) et meilleure sera la résistance aux chocs thermiques. Avant un achat, il importe donc de bien lire les catalogues ou ce qui est imprimé de manière indélébile sur les flacons eux-mêmes. Si rien n'est indiqué, la plus grande méfiance s'impose.

Une technique apparue relativement récemment permet désormais de colorer en surface le verre borosilicaté de manière à le rendre inactinique. Certains appareils sont déjà vendus, neufs, ainsi colorés ; mais la plupart peuvent être colorés à-posteriori par des spécialistes. Cette opération a évidemment un coût et se révèle rarement nécessaire en dehors des laboratoires dédiés à la recherche.

Il n'est évidemment pas facile de distinguer à l'oeil nu chacun des principaux types de verre utilisés en laboratoire. Le verre de chimie a généralement une couleur vert olive tirant souvent sur le jaune. Le borosilicaté, lui, varie du vert émeraude au bleu électrique.

Meilleure encore que le verre borosilicaté, il y a la silice pure, transparente ou opaline. En coupe, un tube en silice apparaît d'un blanc grisâtre. La silice offre une remarquable résistance aux brutales différences de température car son coefficient de dilatation est quasi nul, au point qu'un tube en silice porté au rouge peut être sans dommage plongé dans l'eau froide. Mais la silice n'a pas que des avantages. En effet, il ne faut par exemple jamais chauffer à forte température des alcalis, des carbonates, du carbone, du magnésium ou des sels de magnésium dans ce matériau car ce dernier réagirait avec eux en se dégradant aussitôt. Il faut savoir enfin que les appareils en silice sont beaucoup plus rares et toujours nettement plus coûteux que les appareils en verre borosilicaté. En outre, tous les souffleurs de verre ne sont pas équipés pour les traiter.

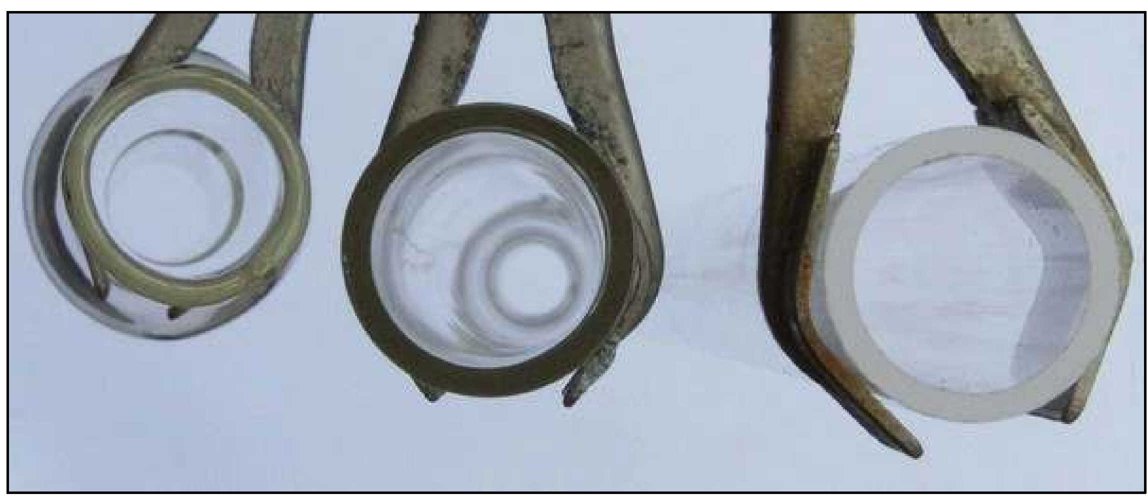


Illustration 5
A gauche, un tube en verre de chimie. Au centre, un verre de type "Pyrex".
A droite, un tube en silice.

Beaucoup de montages complexes se réalisent désormais par simple emboîtage des différentes pièces de l'ensemble, toutes étant munies à leurs extrémités de rodages mâles ou femelles normalisés. Afin d'assurer l'étanchéité des jonctions dans ces montages, certains chimistes utilisent des graisses, tandis que d'autres préfèrent simplement quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Le commerce livre également des godets en téflon, mieux adaptés en principe. Je leur préfère cependant les rubans en téflon peu coûteux utilisés par les plombiers et qui sont disponibles en différentes largeurs et épaisseurs. Le débutant doit absolument retenir que les rodages anciens n'étaient en aucun cas normalisés et qu'il est donc exclu d'utiliser des verreries anciennes pour les imbriquer dans des montages comportant des rodages modernes.

REMARQUE IMPORTANTE POUR LA SUITE

Je précise que j'ai toujours évité la majuscule pour désigner des appareils inventés par des chimistes qui leur ont donné leur nom (« bec bunsen », « bec mecker », « fiole erlenmeyer ») sauf dans le cas où j'ai voulu insister sur la chose. J'ai alors écrit « un appareil de Kipp » en lieu et place de « un kipp ».

Les flacons ordinaires le plus souvent utilisés pour réaliser des expériences sont les éprouvettes, les ballons, les erlenmeyers et les béchers. Il convient d'en dire quelques mots.

Les béchers dont le nom provient d'un mot de la langue allemande désignant un gobelet et qui sont parfois appelés « vases de Berlin » ou « berlins » sont des flacons cylindriques de forme haute ou basse, pourvus ou non d'un bec verseur, voire même, plus récemment, d'une anse. Les plus usités sont en verre (parfois inactinique), mais il y en a aussi en diverses matières plastiques, en téflon, en silice ou même en porcelaine. Pratiques pour toutes sortes de manipulations à chaud ou à froid (selon leur matière), ils ont désormais détrôné tous les types de verres à pied utilisés jadis dans les laboratoires et qui ne pouvaient ni être chauffés ni être empilés les uns dans les autres, contrairement aux béchers. Un type particulier de bécher est le vase dit « à saturation » : au lieu de conserver le même diamètre de haut en bas, il se resserre vers le haut.





Illustration 6
Photo de gauche : deux modèles classiques de bechers avec, au centre, un verre à pied. Le bécher à l'extrême-gauche, dit de forme haute, a la même contenance que celui situé à l'extrême-droite, dit de forme basse. Mais le verre à pied, gradué, au centre, n'a qu'une contenance deux fois inférieure.
Photo de droite : trois béchers particuliers. De gauche à droite, un vase dit « à saturation », un bécher sans bec ancien légèrement plus étroit en bas qu'en haut et un bécher comportant un tube latéral de débordement.

Les ballons sont soit à fond rond soit à fond plat, avec des cols larges, étroits, courts ou longs. Les ballons à fond rond étaient jadis réputés plus solides que ceux à fond plat et, pour la cause, davantage utilisés. Ce n'est plus le cas aujourd'hui grâce aux techniques modernes de fabrication. Le ballon à fond rond qui présente l'inconvénient de ne jamais tenir debout sans un support adéquat, reste cependant une quasi nécessité quand on utilise des chauffe-ballons électriques dont la corbeille est presque toujours une calotte sphérique. Un ballon est particulièrement bien adapté aux réactions qui risquent de s'emballer ou qui sont simplement tumultueuses. En effet, s'il n'est rempli au départ qu'au tiers de sa capacité, un liquide en ébullition voit sa surface s'y étaler de manière considérable en s'élevant dans sa panse, ce qui retarde ou empêche *de facto* un éventuel débordement. Il existe encore d'autres types particuliers de ballons dont ceux prévus pour la distillation (voir plus loin), les kjeldahl, du nom de leur inventeur le chimiste danois Johan Kjeldahl (1849 - 1900), ou le ballon piriforme. Le kjeldahl n'est jamais qu'un ballon à très long col dont la panse est allongée vers le haut. Le ballon piriforme, quant à lui, est pointu vers le bas, une forme qui ne le rend pas vraiment adapté au chauffage.

Les erlenmeyers (également appelés « erlens ») tirent leur nom du chimiste Allemand Emil Erlenmeyer (1825 - 1909) qui les conçut. Il s'agit de vases cylindrico-coniques qui vont en se rétrécissant vers le haut au départ d'une large base plane. Le col est soit large, soit étroit, mais toujours assez court. Pratiques pour chauffer rapidement des liquides ils ont comme défaut majeur le fait qu'une réaction qui

s’y emballe, même légèrement, déborde très vite à cause du rétrécissement des parois en hauteur. Un type particulier d’erlenmeyer est celui qui est dit « pour filtration ». Ce flacon a exactement la forme d’un erlenmeyer classique, mais il possède une tubulure latérale juste sous le niveau du col. Cette tubulure sert normalement à le raccorder à une pompe à vide dans un but qui sera expliqué au chapitre consacré aux filtration. Ce flacon peut s’avérer pratique pour la préparation des gaz : dans ce cas, un entonnoir à robinet est fixé dans son col tandis que le gaz produit s’échappe par la tubulure latérale. Les erlenmeyers à filtration étant conçus pour résister à des vides poussés sont souvent en verre épais et il est donc déconseillé de les chauffer autrement qu’au bain marie ou au bain de sable. En effet, plus épais est un verre et plus les tensions internes qui s’y produisent peuvent engendrer son éclatement lorsqu’il n’est pas chauffé uniformément.

Hormis les entonnoirs et les éprouvettes à bord droit ou évasé, voire à fond pointu (ces dernières étant surtout employées pour les centrifugations), il faut encore parler de quelques flacons réservés à des usages plus spécifiques...

Le woulff ou woulf, semble avoir été conçu par le chimiste Irlandais Peter Woulfe (1727-1803). Le nom de ce flacon a donc toujours été mal orthographié, mais je continuerai cependant à utiliser le terme « woulff » puisqu’il est le plus fréquemment employé. Les woulffs sont des bouteilles cylindriques à fond plat dotées de plusieurs cols. Ces cols s’ouvrent soit à sa partie supérieure (au choix 1 à 3 cols) soit en bas sur leur paroi verticale (généralement 1 col).



Illustration 7

Très en vogue jadis, ces flacons en verre ordinaire ou de chimie ont aujourd’hui été remplacés par des ballons à plusieurs cols ou même des réacteurs (nettement plus coûteux). Il existe une variante particulière de woulff qu’on nomme aussi « flacon à décanter ». Il s’agit alors de bouteilles munies de deux goulots : un supérieur et un inférieur, ce dernier recevant généralement un robinet. De gros flacons de ce genre étaient jadis utilisés comme aspirateurs d’air : on les remplissait d’eau et c’est leur vidange, par le bas, qui créait un appel d’air canalisé par le goulot supérieur. Les mêmes flacons sont encore parfois utilisés dans les laboratoires modernes comme « bonbonnes » à eau distillée ou autres réactifs liquides qu’on prélève alors au moyen d’un robinet fixé à la tubulure inférieure. L’illustration 7 montre plusieurs types de woulffs. A gauche, à l’arrière, un très ancien modèle doté de deux cols inférieurs ce qui est très rare. Les autres sont plus modernes. Celui de gauche à l’avant et de droite à l’arrière peuvent être considérés comme flacons à décantation. Celui des deux qui est en verre brun est nettement plus rare que l’autre. Le volume des woulffs peut varier de 100 ml à 20 litres.

Les tubes ou colonnes à dessécher les gaz existent sous de nombreuses formes différentes. Le plus simple est évidemment le tube ordinaire (qui peut même être en matière plastique) rempli d'une substance desséchante. La très classique « colonne à dessécher » d'un usage déjà ancien et qui tend à disparaître des laboratoires modernes (illustration 8) repose verticalement sur un large pied et comporte un étranglement situé assez bas, un peu au-dessus de la tubulure latérale inférieure par laquelle le gaz pénètre. Pour le même usage on utilise également des tubes recourbés en U (munis ou non de robinets supérieurs). Ces derniers sont également souvent utilisés pour des expériences d'électrolyse, une électrode étant placée dans chacune des deux branches du tube.



Illustration 8

Enfin, il faut signaler les flacons laveurs de toutes sortes, dont le plus célèbre est le drechsel qui existe sous diverses variantes (voir illustration 9). Le drechsel, du nom de Ferdinand H.E. Drechsel (1843-1897) qui en inventa le principe, est un flacon dans le col duquel s'adapte une cloche creuse comportant à la fois un long tube plongeant et un court tube supérieur de sortie. Le gaz à nettoyer arrive jusqu'au fond du flacon par le tube plongeant, barbote dans le liquide qui s'y trouve et s'échappe enfin par le tube de sortie situé en haut de la cloche. Les modèles les plus sophistiqués sont munis d'un disperseur de gaz formé par une plaque en verre fritté (à gauche sur l'illustration 9). Une autre forme de drechsel fut conçues dans les années '60 à coût très élevé par la firme française Sovirel en adaptant la cloche tubulée sur des flacons Pyrex conçus au départ pour stocker des produits liquides. L'adaptation se faisait via un bouchons spécial à visser dénommé SVL munis de joints en forme de couronne (à droite sur l'illustration 9). Le tube à cloche pouvait coulisser en hauteur dans le joint afin de s'adapter à la taille du flacon (généralement 250 ou 500 ml). Malheureusement, ce coulissage possible rendait parfois l'étanchéité peu rigoureuse et si les flacons Sovirel-Pyrex dotés d'un bouchon à visser restent parfois plus précieux pour la conservation des produits que les flacons « ISO » dont il sera question plus loin, leur version drechsel n'est donc pas vraiment à conseiller. La même mauvaise idée a pourtant été reprise à son compte par le groupe Duran qui ajouta encore deux sorties en matière plastiques elles aussi incomplètement étanches. Au centre de l'illustration 8 on peut voir une version modifiée de ce flacon dans laquelle le bouchon à visser peu étanche a été remplacé par un rodage normalisé adaptable sur de nombreux flacons différents comme par exemple un ballon.



Illustration 9

1.2.3. LES FLACONS DE STOCKAGE

Pour conserver leurs produits chimiques, les chimistes de jadis utilisaient souvent des bouteilles et bocaux entièrement en verre et dont les bouchons étaient rodés. Ces bouchons, de dimensions non normalisées, n'étaient forcément pas adaptables d'un flacon sur un autre et n'assuraient même jamais une étanchéité parfaite dès leur achat. De ces flacons, que l'on trouve en nombre sur les brocantes, on peut donc dire qu'ils sont très décoratifs mais peu pratiques, voire dangereux dans un labo digne de ce nom. Ils sont donc absolument à éviter. Ils avaient encore un autre inconvénient : lorsqu'ils contenaient des liquides tenant en solution des sels divers, il arrivait souvent qu'après avoir versé du liquide et remis en place le bouchon, le liquide s'évaporait et laissait derrière lui, par évaporation, une couche fine de cristaux qui soudait, en quelque sorte, le bouchon à la paroi du goulot. Combien de fois des chimistes n'ont-ils pas brisé un flacon ou ne se sont-ils pas blessés parce qu'une telle mésaventure leur était arrivée ! Les laboratoires modernes n'utilisent donc plus du tout ces types de flacons. En lieu et place, on leur préfère désormais des flacons en verre épais, généralement de couleur brune, dotés de larges bouchons

à visser en matière plastique et contenant, à leur partie supérieure, une pastille en téflon destinée à améliorer l'étanchéité. Les goulots de ces flacons sont souvent munis, à leur partie supérieure, d'une bague en matière plastique dont le relief en forme de mince corolle sert d'anti-goutte (pour empêcher le liquide de couler à l'extérieur, le long du goulot). Néanmoins, un type de flacon plus récent supprime en principe l'intérêt de cette bague en matière plastique grâce à la forme en corolle de la partie supérieure même du goulot de la bouteille (Voir illustration 10). Il est évident d'autre part que la pastille en teflon assure une meilleure étanchéité en s'appuyant sur un bord en verre parfaitement lisse que sur une corolle en matière plastique pouvant présenter des irrégularités. Hélas, il n'est pas toujours simple de manier ces goulots modernes en forme de corolle pour leur éviter de répandre du liquide...



Illustration 10

Un autre type de flacon très utilisé désormais dans les laboratoires est abusivement nommé « ISO ». Il est muni d'un large bouchon à visser en matière plastique et d'une bague anti-goutte. Ces flacons, assez coûteux, sont généralement fabriqués en verre épais borosilicaté incolore. Il en existe cependant des « imitations » en verre sodo-calcique. Certains autres flacons ISO très coûteux ont leur surface interne recouverte d'une pellicule spéciale inactinique de couleur brune. Tous ces flacons peuvent recevoir divers types de bouchons de couleurs différentes. Les plus communs, qui ne supportent même pas la chaleur d'un stérilisateur, n'assurent pas une grande étanchéité. D'autres, beaucoup plus coûteux et généralement de couleur rouge, comportent une « dalle » circulaire recouverte de téflon censée assurer une parfaite étanchéité. On est cependant loin du compte ! Ces flacons, très à la mode actuellement, ont presque partout remplacé les flacons SVL de chez Sovirel dont il a été question plus haut. La mode et un habile marketing aidant, on trouve désormais des flacons ISO de toutes sortes : cylindriques, carrés, à renfoncement pour une meilleure préhension... Certains ont même été transformés en flacons réacteur grâce à des bouchons comportant divers types de tubulures. Le gros problème est cependant qu'ils ne peuvent être chauffés aussi aisément qu'un ballon, un erlenmeyer ou même un simple bécher et que la forte épaisseur de leur verre rend très délicates les nombreuses transformations qu'un bon souffleur peut habituellement effectuer sur de la verrerie moins épaisse..

A ces classiques flacons modernes assez coûteux, le chimiste amateur pourra préférer les bouteilles en verre ordinaire, incolore ou brun, qui sont vendues en pharmacie et dont le même type de bouchon, à visser et en matière plastique blanche, convient à tous les volumes (de 100 ml à 1 l). Ces bouchons sont faits de telle sorte qu'ils assurent une assez bonne étanchéité. Attention cependant de ne pas trop les serrer car ils peuvent se casser au niveau de leur partie supérieure des heures ou des jours après avoir été fixés, ce qui peut présenter un certain danger, surtout avec des solvants. Ces bouteilles vendues dans les pharmacies peuvent également se fermer à l'aide d'un bouchon en matière plastique noire. Moins hauts que les précédents, ils sont cependant beaucoup plus solides et peuvent s'adapter aisément sur des bagues anti-goutte en PVC glissées dans le col même des bouteilles. L'ensemble bouchon-anti-goutte assure alors une bonne étanchéité et une grande solidité.

J'ai dit que tous ces flacons en verre pouvaient être de couleur brune ou incolore. Un usage (de moins en moins respecté) veut qu'en principe tous les liquides réputés dangereux pour quelque raison que ce soit, soient placés dans des flacons en verre brun, lesquels avaient été conçus, au départ, pour filtrer certains rayonnements lumineux qui agissaient sur les substances qui y étaient contenues. Des raisons un peu identiques avaient conduit jadis à utiliser également des flacons de couleur verte ou bleue. Ces derniers ont disparu des laboratoires modernes.

1.2.4. QUELQUES FLACONS DE STOCKAGE PARTICULIERS

La conservation des substances chimiques courantes ou non exige certaines précautions. Par exemple, quelques produits solides ou liquides doivent absolument être protégés de la lumière solaire ou

des UV. C'est pour eux, comme il vient d'être dit, que furent créés les flacons en verre brun. Mais il est utile ou même prudent néanmoins de stocker ces flacons dans des armoires où ils resteront complètement dans l'obscurité.

Divers flacons fermant bien, y compris en PVC, conviennent pour contenir de l'acide sulfurique concentré. Cependant, cet acide étant très avide d'eau, la moindre goutte de celui-ci qui se trouve dans le filet du bouchon attire de l'eau et ce mélange eau-acide risque de couler lors de l'ouverture du bouchon, souillant la paillasse ou brûlant les doigts du chimiste. Si l'on essuie machinalement le sommet ou le filet du col du flacon à l'aide d'un papier absorbant ou d'un chiffon, ces derniers subissent alors une carbonisation qui peut ensuite souiller l'acide lorsqu'on le fait à nouveau couler hors du flacon.


Illustration 11

En conséquence de cela, le seul flacon qui me paraisse convenir parfaitement à l'acide sulfurique concentré est de type ancien, en verre brun ou incolore (voir illustration 11). Le col de ce flacon est évasé en forme de corolle florale et son bouchon a la forme d'une cloche dont la partie inférieure, rodée à l'intérieur, vient s'appuyer sur la surface extérieure de la « corolle » elle aussi rodée. Au centre se trouve une pièce en verre démontable, cylindrique et creuse qui s'ajuste, par un rodage émeri, à l'intérieur du col. Cette pièce comporte un bec à sa partie supérieure et une profonde échancrure au niveau de l'ajustage dans le col de la bouteille. Le principe de fonctionnement de ce type de bouteille est le suivant : lorsque le bouchon-cloche est retiré, on verse l'acide qui s'écoule d'autant plus facilement par le bec verseur que l'air peut rentrer dans la bouteille par l'échancrure dont question plus haut. Une fois le flacon redressé, de l'acide peut couler dans la corolle et, de là, retomber ensuite dans la bouteille par la même échancrure. Il faut, pour que l'étanchéité soit parfaite, graisser la partie émeri de la corolle et entourer l'émeri de la pièce centrale d'un ruban de téflon sanitaire. Ce type de flacon n'existe plus dans le matériel moderne et on ne peut donc le trouver que chez des antiquaires ou sur des brocantes. Attention : il ne faut pas confondre ce flacon avec les « flacons à acide » anciens ou modernes (illustrations 12 et 12bis) qui ne comportent pas de pièce centrale amovible et qui sont de ce fait simplement munis d'une double fermeture rodée dite de sécurité. De tels flacons existe également sous une forme un peu différente, leur « couvercle » étant chez eux en matière plastique.


Illustration 12



Illustration 12bis

Les liquides très alcalins (y compris l'eau de chaux ou de baryte) doivent être impérativement conservés dans des flacons en polyéthylène de haute densité (PEHD ou HDPE) car ils attaquent le verre qui devient alors opalin. Les flacons en polyéthylène de haute densité à col large sont particulièrement adaptés pour accueillir de nombreux produits solides. Il est cependant bon de savoir que ces flacons en matière plastique peuvent évoluer dans le temps, devenir cassants et se fendiller. Une surveillance de leur bon état est donc périodiquement nécessaire : il est temps de les changer si l'on perçoit de petits craquements en les déformant légèrement par simple pression des doigts.

La conservation du brome est parfois jugée si délicate que certains laboratoires préfèrent le fabriquer au fil des nécessités. Néanmoins, le brome peut être conservé sans trop de risques dans des flacons en verre brun dotés d'un bouchon en PVC munis d'un joint en téflon ; mais il doit être maintenu dans un endroit très frais et bien ventilé. A la longue, le brome attaque la matière plastique des bouchons.

Il faut donc changer périodiquement ces derniers.

La conservation à long terme de certains liquides organiques très volatils, du brome ou de sels dissouts dans l'acide chlorhydrique exige des flacons parfaitement hermétique. On n'a jamais fait mieux, pour cela, que les ampoules en verre scellées à la flamme ressemblant assez —en plus grand— aux ampoules de certains médicaments qu'on trouve en pharmacie. Le chimiste amateur peut lui-même réaliser des ampoules scellées à la flamme en partant du matériel adéquat qu'on trouve dans le commerce spécialisé.



Illustration 13

Un bon bricoleur peut lui-même concevoir un système de fermeture très étanche tel que celui qu'on voit sur l'illustration 13. Le principe en est simple : c'est au moyen d'un système composé de plusieurs pièces métalliques qu'on bloque le bouchon normalisé rodé et graissé qui assure l'étanchéité. Ainsi empêche-t-on également qu'une légère surpression éventuelle (en cas de variation de température par exemple) puisse faire sauter le bouchon. Le système comporte deux pièces mobiles se fixant sous le bord du goulot du flacon et qui sont réunies entre elles par deux vis. Ces pièces maintiennent à leur tour une troisième pièce métallique qui s'appuie sur la partie supérieure du bouchon.

La conservation de l'iode pose également problème parce qu' il se sublime peu à peu, quelles que soient les précautions prises. Je recommande de le conserver dans un flacon en verre à col étroit fermé par un bouchon muni d'un joint en téflon. Pour une meilleure isolation thermique d'ensemble, ce flacon pourra être placé dans un pot en PVC fermant bien ou, mieux, dans un pot en verre destiné aux confitures et muni d'un joint en silicone. On remarquera pourtant que ce pot se colorera peu à peu en brun, par suite de la sublimation inévitable de l'iode. Il faut bien entendu impérativement conserver l'iode et les flacons qui le contiennent dans un endroit très frais et éloigné d'autres substances ou matières avec lesquelles il pourrait réagir.

Le phosphore blanc, en bâtons, réagit au contact de l'air. Pour cette raison, il est conservé noyé dans de l'eau bouillie, celle-ci s'enlevant aisément à l'aide d'un simple papier filtre au moment de l'utilisation. Le flacon sera de préférence en PVC opaque ou en verre brun conservé dans le noir. Les bâtons seront découpés à l'aide d'une lame en matière plastique ou céramique sous une couche d'eau. Le commerce livre désormais du phosphore sous couche huileuse. Cette méthode de conservation n'est pas la meilleure car, au moment de l'emploi, cette substance est plus difficile à ôter que de l'eau.

Le sodium réagit avec l'eau et l'air. Ses fragments sont désormais souvent vendus conservés dans l'huile. Il vaut cependant mieux les conserver dans du pétrole, ce dernier s'enlevant bien plus facilement, à l'aide d'un papier filtre, au moment de l'utilisation. Le flacon sera de préférence en verre brun. On doit découper les morceaux à l'aide d'un couteau en PVC ou en céramique et le faire sur une plaque en verre ou en céramique solide. Les aiguilles et couteaux métalliques sont à rejeter. Replacer immédiatement le surplus non utilisé dans le flacon d'origine et utiliser ensuite rapidement le morceau découpé.

Le potassium présente les mêmes particularités que le sodium, mais il est beaucoup plus réactif que ce dernier. A la longue, ses fragments se couvrent d'une couche de peroxydes qui peuvent réagir de manière explosive avec le métal lui-même ou le solvant utilisé pour sa conservation. Bien qu'aujourd'hui encore on puisse se procurer relativement aisément ce métal via internet, je déconseille donc vivement son achat et surtout son stockage. Je précise qu'un de mes amis ayant voulu quand même s'en procurer découvrit après un certain temps que toute la surface du métal s'était couverte de petits cristaux. S'étant

alors souvenu de mon avertissement il détruisit prudemment l'ensemble de son petit stock...

L'eau oxygénée peut dégager son oxygène au contact de la moindre particule de matière organique ou de poudres fines (y compris de la poussière). On doit donc la conserver dans des flacons en polyéthylène haute densité à goulot étroit et muni autant que possible d'une crépine en plastique servant de filtre anti-poussière. Le bouchon lui-même doit être équipé d'une vanne spéciale agissant en cas de surpression. Se méfier comme de la peste des bidons en matière plastique dans lesquels l'eau oxygénée est vendue dans certains magasins de bricolage. On les y trouve d'ailleurs souvent bombés dans leur partie inférieure ce qui est déjà un signe de risque majeur. Si vous devez transvaser dans un flacon de sécurité de l'eau oxygénée achetée dans un magasin de bricolage, veillez à ce que le flacon récepteur soit rigoureusement propre et faites un essai avec un peu d'eau oxygénée promenée sur ses parois pour voir s'il n'y a pas de dégazage inopportun engendré par un résidu de matière quelconque.

La solution aqueuse de chlorure ferrique se conserve mal dans un flacon en verre qu'elle finit par colorer d'un dépôt qu'il est impossible d'enlever. Ce phénomène ne se produit pas dans les flacons en polyéthylène.

Certains solvants organiques hautement inflammables et dont les vapeurs sont explosives, comme l'éther, peuvent parfaitement être conservés dans des bouteilles en verre dotées d'un bouchon comportant une capsule en téflon. Néanmoins le risque de casse de ces bouteilles est tel qu'il vaut parfois mieux conserver ces solvants dans des bouteilles en aluminium comportant un bouchon spécial en PVC blanc revêtu intérieurement d'une capsule en aluminium. De tels flacons peuvent être achetés dans le commerce spécialisé ou récupérés parfois chez des coiffeurs ou des parfumeurs.

Beaucoup de substances solides sont sensibles à l'humidité de l'air et se transforment alors progressivement. Je conseille, pour la cause, de ne les conserver que dans des flacons HDPE dont les bouchons comportent, en leur intérieur, une fine couche de mousse assurant davantage l'étanchéité. On pourra même, au moment de la fermeture, recouvrir l'ouverture de ces flacons d'une surface de film alimentaire plastique telle qu'elle pourra s'enrouler dans le filet du bouchon lorsqu'on vissera ce dernier, ce qui augmentera encore l'étanchéité. Certaines substances solides, comme par exemple le chlorure d'aluminium ou le magnésium en poudre, sont si sensibles à l'humidité et susceptibles de réagir avec elle qu'il vaut mieux les conserver dans des bouteilles en verre à col étroit prévues pour les liquides et dont les bouchons comportent une capsule en teflon. Sont également particulièrement bien adaptées à ces substances certaines bouteilles de pharmacie dont le bouchon, souvent métallique mais parfois en plastique, peut se fixer sur un septum en matière plastique.

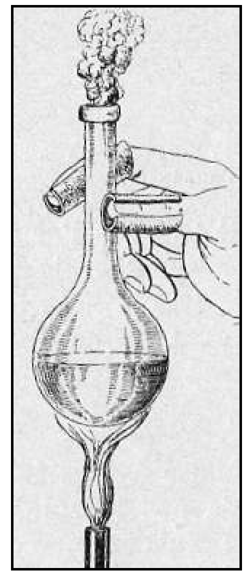
En résumé, en ce qui concerne le stockage des produits chimiques et des éléments, il faut nécessairement tenir compte des propriétés de chacun de ceux-ci pour évaluer leur mode de stockage adéquat et pour les tenir éloignés d'autres substances avec lesquelles ils pourrait réagir, non seulement en cas de rupture des deux flacons, mais également en fonction des vapeurs que chaque flacon peut laisser échapper par manque d'étanchéité. Que cela soit bien clair : aucun flacon n'est jamais étanche à 100%.

1.2.5. LES TUYAUX

Comme dans les montages expérimentaux il n'est pas toujours possible de relier entre eux des appareils au moyen de tuyaux entièrement en verre, on utilise fréquemment des tuyaux souples de matières diverses que l'on branche alors sur de courts tuyaux en verre munis si possible d'embouts en forme de « tétines » ou d'« olives ». Jadis on utilisait beaucoup des tuyaux en caoutchouc rouge (dit caoutchouc anglais). S'ils continuent à être remarquablement pratiques, la tendance aujourd'hui est plutôt à l'utilisation de tuyaux en PVC, en silicone translucide, en téflon ou en latex artificiel. Tous ces tuyaux ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients. Les tuyaux en caoutchouc résistent à beaucoup de substances, mais finissent toujours par devenir cassants. Bien que très résistants aux substances chimiques, les tuyaux en PVC clair réagissent à certaines d'entre elles en s'opacifiant ou en dégageant une substance huileuse. La chaleur d'une réaction peut parfois les faire se ramollir et se dilater au point qu'ils peuvent alors se détacher brusquement de l'embout auquel ils étaient jusque-là raccordés, ce qui peut présenter de sérieux dangers. Les tuyaux en silicone qui résistent mieux à la chaleur et à la déformation peuvent, quant à eux, devenir cassants ou se fendiller, soit à la longue, soit même pendant une réaction. Il faudra donc toujours vérifier leur bon état en tirant un peu dessus avant chaque expérience ; si leur surface apparaît alors fendillée, il faut immédiatement les éliminer. On évitera en tout

cas d'y faire passer des halogènes pour leur préférer alors les tuyaux en PVC. Les tuyaux en téflon restent malheureusement d'un coût relativement élevé et ne sont guère disponibles que chez les équipementiers spécialisés. Contrairement à ce qu'on pourrait penser, ils n'ont pas que des avantages : leur souplesse est très faible et leur élasticité quasi nulle. Enfin, les tuyaux en latex artificiel (élastomères) sont extrêmement souples et élastiques mais ne conviennent pas non plus à des usages avec les halogènes et les solvants organiques.

Le propre des tuyaux, c'est qu'ils vieillissent tous plus ou moins vite en fonction de l'usage qui en est fait. On ne peut donc les utiliser qu'un nombre limité de fois. En outre, il faut tenir compte qu'à l'occasion de certaines expériences, des dépôts de matières diverses s'y forment. Cet encrassement doit être surveillé car il peut être à la source de réactions imprévues susceptibles de fausser le résultat de certaines expériences.


Illustration 14

Les vieux ouvrage de chimie sont remplis de « trucs » utiles qu'utilisaient alors les chimistes faute d'accessoires sophistiqués mais coûteux tels que ceux disponibles actuellement. Ainsi, par exemple, dans son petit livre *Pour le chimiste* publié à Paris chez Dunod en 1934, le chimiste Chaplet montra qu'un large tuyau en caoutchouc découpé de manière simple permettait d'utiliser la meilleure pince qui soit —la main humaine— pour saisir n'importe quel objet chaud sans risquer de se brûler (voir l'illustration 14). Aujourd'hui, ce tuyau peut être remplacé avantageusement par une simple feuille de silicone enroulée autour de l'objet qu'on veut saisir.

D'autres accessoires en silicone, utilisés désormais pour cuisiner, peuvent de même être transformés pour être employés efficacement dans un laboratoire de chimie. On ne dira en effet jamais assez qu'un chimiste amateur ou même un professeur de chimie dans un lycée doivent faire preuve d'ingéniosité pour « détourner » toutes sortes d'objets usuels peu coûteux afin qu'ils puissent être utilisés comme ustensiles de laboratoire. Je citerai à titre d'exemple un simple aquarium en matière synthétique pouvant servir de cuve à eau pour recevoir des gaz dans des flacons divers ou certains gobelets en acier inoxydable qui sont utilisés dans les arts culinaires et qui peuvent aisément se transformer en creusets ou béchers.

1.2.6. LES BOUCHONS

Il faut considérer deux sortes de bouchons. Les premiers, non perforés, servent simplement, comme leur nom semble l'indiquer, à boucher des flacons. Les seconds, perforés, sont nécessaires pour réaliser certains montages expérimentaux divers.

Hormis les bouchons à visser prévus d'origine pour les flacons destinés uniquement à contenir des produits divers, il existe des bouchons destinés à obturer, souvent provisoirement, des flacons dont le col se termine par un rodage normalisé. Ce peut être le cas d'éprouvettes graduées ou de fioles jaugées, mais c'est également le cas, par exemple, d'erlenmeyers ou de ballons dont le chimiste souhaite conserver le contenu pendant un certain temps afin de l'utiliser ensuite. Les bouchons de ce genre sont soit en verre, soit en matière plastique. Tous sont conçus pour s'adapter parfaitement dans les rodages femelles normalisés auxquels ils sont destinés. Il convient d'en posséder tout un assortiment, de tailles diverses, conservés de préférence dans une boîte ou des tiroirs compartimentés où ils peuvent être aisément rangés. Certains des bouchons en verre sont creux et d'autres pleins. Ceux qui sont pleins sont évidemment plus lourds et conviennent mieux aux flacons où une légère surpression interne peut se manifester. Les bouchons en matière plastique, creux, peuvent être, quant à eux, parfaitement lisses ou striés de légers cercles en relief, ces derniers convenant mieux pour des liquides contenant en solution des sels susceptibles de se cristalliser dans le col du flacon et de bloquer ainsi le bouchon.

Certains flacon présentent non pas un col rodé femelle, mais un col rodé mâle. Pour ces flacons-là, il existe des bouchons en verre, beaucoup plus rares, en forme de coupole ou de cloche creuse qui viennent s'emboîter sur le rodage.

Les bouchons perforés sont, comme les tuyaux, des accessoires indispensables à la réalisation de montages expérimentaux divers. Qu'ils soient destinés à être fixés sur des cols en verre ou des tubes

de matières diverses (verre, silice, céramique, métal...), ils sont habituellement percés d’un ou plusieurs trous cylindriques destinés à laisser passer un ou plusieurs tubes en verre. Les chimistes de jadis utilisaient principalement des bouchons en liège qu’ils perçaient aisément à l’aide d’un perce-bouchon. Ce perce-bouchon était constitué d’un ensemble de tubes creux, s’emboîtant les uns dans les autres et dont chacun faisait un peu l’office d’une mèche creuse affûtée à sa base afin de découper le liège. En faisant tourner ces tubes-mèches tout en appuyant fortement, on les faisait pénétrer dans les bouchons tout en découpant progressivement une carotte de matière dans ceux-ci. Au perce-bouchon classique était généralement associé un accessoire ressemblant un peu à un couteau à deux lame utilisé pour affûter la base de chacun des tubes creux du perce-bouchon.

Les bouchons en liège présentaient deux inconvénients majeurs : ils pouvaient s’enflammer aisément et n’assuraient pas une étanchéité parfaite. C’est pourquoi, dès que cela fut possible, ils furent généralement remplacés par des bouchons en caoutchouc.

Il existe, grosso-modo, deux types de bouchons en caoutchouc : les rouges et les gris-bleutés. Les premiers sont généralement moins souples que les seconds, lesquels doivent donc leur être toujours préférés. Le commerce spécialisé propose des bouchons en caoutchouc préperforés, le nombre des trous allant généralement de 1 à 5, en fonction de la taille même du bouchon. Prolabo proposa jadis de merveilleux bouchons dont les trous n’étaient resserrés qu’à leurs deux extrémités, ce qui évitait aux tubes de rester collés sur toute leur longueur dans le bouchon en cas de contact prolongé. Ces bouchons ont malheureusement disparu aujourd’hui. Seuls subsistent des bouchons préperforés dont les trous ont le même diamètre sur toute leur longueur. Néanmoins, contrairement aux anciens bouchons Prolabo, les bouchons actuels ne sont que partiellement pré-perforés. En effet, à la base de chaque trou subsiste une fine paroi de caoutchouc qui, tant qu’elle n’est pas perforée, assure une étanchéité parfaite. Ainsi, un bouchons comportant par exemple 5 trous pré-perforés peut très bien servir de bouchon « plein » si aucune des bases des cinq orifices disponibles n’est perforée par l’utilisateur à l’aide d’un perce-bouchon classique.

Il est illusoire de penser qu’on peut aisément percer tout au long un trou parfaitement cylindrique dans un bouchon en caoutchouc en se servant d’une foreuse et d’une mèche classique, aussi affûtée soit-elle. On ne réussit jamais qu’à déchiqueter le caoutchouc ! Si l’on veut soi-même percer un bouchon en caoutchouc, il faut utiliser une foreuse montée sur colonne et, en guise de mèche, les tubes perce-bouchons classiques du commerce spécialisé. La difficulté réside alors à bien maintenir le bouchon sans le déformer afin que le trou soit parfaitement rond. Le mieux à faire, pour cela, c’est d’utiliser des moules en plâtre dans lesquels les bouchons seront parfaitement maintenus dans leur forme originelle. L’usage de solvants ou de liquides d’amorçage permettant une entrée sans dérapage dans le caoutchouc est recommandé.

On trouve désormais dans le commerce spécialisé des bouchons non percés en silicone. Ils peuvent présenter certains avantages sur les bouchons en caoutchouc et se percent plus aisément. On peut cependant les fabriquer soi-même sur mesure et à peu de frais. Pour ce faire, on choisit par exemple un bouchon du commerce que l’on enduit d’une légère couche de vaseline et on le pose, verticalement, dans une boîte en PVC ou en métal en veillant à ce qu’il subsiste une distance de plus ou moins deux centimètres entre le bouchon et chaque bord de la boîte. Ensuite, on coule du plâtre dans la boîte en veillant à ne pas dépasser la hauteur du bouchon. Lorsque le plâtre est sec, il suffit de retirer le bouchon pour disposer désormais d’un moule parfait dans lequel on pourra couler le silicone sorti directement d’une cartouche de silicone sanitaire qu’on trouve dans tous les magasins de bricolage. Si l’on veut doter son bouchon d’un ou de plusieurs trous, il suffira alors de glisser dans le moule un ou plusieurs tubes en verre de diamètre adéquat et enduits eux aussi d’une légère couche de vaseline. Ce système est surtout intéressant pour fabriquer des bouchons dotés d’un trou central d’un diamètre supérieur à la moitié du diamètre du bouchon, chose qu’il est très difficile d’obtenir par perçage.

1.2.7. LE TEFLON (PTFE)

En 1945, la firme américaine *du Pont de Nemours* déposa un brevet pour un matériau nouveau : le polytétrafluoroéthylène (PTFE) qu’elle baptisa « téflon ». Ce matériau se caractérisait par son faible coefficient de friction et sa grande inertie chimique.

Vers 1965, en Belgique, un souffleur de verre de génie, M. Segers, eut l’idée d’utiliser une carotte souple revêtue d’une mince couche de téflon pour fabriquer un tout nouveau type de robinet de laboratoire

fonctionnant par vissage précis et qu'il appela « téfloflex » (Voir illustration 15). Cette invention fut malheureusement tuée dans l'oeuf par la firme américaine. Un autre type de robinet, à carotte rigide en téflon massif, fut alors imposé. Bientôt, ces robinets équipèrent tous les types de verreries qui possédaient un robinet (burettes, ampoules etc.). L'avantage mis en évidence était que ce type de robinet ne nécessitait aucun graissage contrairement aux robinets en verre utilisés jusque-là. Dans la foulée apparurent des bouchons, des tuyaux, mais aussi des godets et des cônes creux en téflon massif qui pouvaient se placer entre un rodage mâle et un rodage femelle pour en assurer l'étanchéité tout en offrant une réduction de diamètre.


Illustration 15
En haut, le robinet Tefloflex avec sa carotte souple.
En bas, un robinet avec carotte rigide.

Il fallut cependant attendre bien des années pour qu'un assaut marketing supplémentaire fasse apparaître sur le marché de nouveaux types d'objets de laboratoire en téflon. Parmi les plus connus et les plus utilisés aujourd'hui, on peut citer des béchers ou même des ballons. L'illustration 16 montre différents types d'objets en téflon massif ou dotés de parties en téflon. Parmi ces derniers, on peut voir, chose fort rare, un grand réfrigérant dont le tube central, équipé d'un rodage normalisé à ses deux extrémités, est entièrement en téflon tandis que l'enveloppe dans laquelle circule l'eau est en verre boro 3.3, les deux parties de l'ensemble étant reliées par des joints étanches en silicone.


Illustration 16

Les avantages du téflon sont indéniables, surtout en ce qui concerne sa résistance à certaines substances chimiques. Mais c'est loin d'être la panacée ! En effet, non seulement il commence déjà à se décomposer à 260°, mais en dépit de son faible coefficient de friction il n'est pas toujours aussi aisé de manipuler précisément une carotte en téflon qu'une classique carotte en verre bien graissée. Aux chimistes amateurs, je conseille donc de choisir des robinets en verre plutôt que des robinets dotés de carottes en téflon. Quant aux autres objets en téflon, ils sont surtout utiles pour manipuler le dangereux acide fluorhydrique dont il ne sera de toute manière aucunement question dans le présent ouvrage. Cet acide a en effet la propriété d'attaquer le verre et une goutte de celui-ci tombée sur un doigt peut très bien nécessiter son amputation. C'est une des substances qui n'a pas du tout sa place dans un laboratoire d'amateur.

1.2.8. LES APPAREILS DE CHAUFFAGE

Dans les appareils fonctionnant au gaz, on trouve principalement le classique bec bunsen, conçu par le chimiste allemand Robert Bunsen (1811 - 1899) et le bec meker inventé par le chimiste français Meker (1875 - 1975). Ce dernier bec, plus grand que le bunsen et doté d'une grille sommitale, est davantage adapté au chauffage des creusets. Il faut encore signaler le bec teclu, inventé par le chimiste roumain Nicolae Teclu (1839-1916) qui chauffe un peu plus fortement que le bec bunsen et que l'on reconnaît à ce que la base de son tube est conique. Tous ces becs peuvent exister avec ou sans robinet d'arrivée ainsi qu'avec ou sans flamme veilleuse de sécurité. Ils doivent bien évidemment être alimentés par le gaz pour lequel ils ont été prévus à l'origine, mais certains sont néanmoins dits « multigaz ».



Illustration 17

Ces becs sont parfois associés entre eux pour former des rampes servant à chauffer des tubes réfractaires ou autres sur des longueurs de 10 à 20 cm L'illustration 17 montre un bec bunsen classique et une rampe de becs mecker.

Le très connu bec bunsen de couleur bleue proposé par la société camping gaz est quant à lui aisément transportable du fait qu'il fonctionne grâce à une cartouche de gaz remplaçable. Il présente cependant l'inconvénient de laisser cette cartouche à nu, de telle sorte qu'elle peut être attaquée par des acides. Je recommande donc plutôt l'usage d'autres appareils du même type, proposés à moindre prix et sous diverses marques, dont la cartouche est enfermée dans une cloche en matière plastique (voir illustration 18).



Illustration 18

Un chalumeau portatif à gaz muni, entre autres, d'un bec fin et large (appelé bec papillon) peut être très utile pour chauffer des creusets ou plier des tubes en verre de diamètre assez modeste. On trouve désormais de tels chalumeaux, pour un prix raisonnable, dans les magasins de bricolage. Choisir, dans ce cas, le type de cartouche capable d'atteindre la plus haute température possible.

Dans les mêmes magasins ou au rayon camping de certaines grandes surfaces, on peut également trouver à très bas prix de petits réchauds à gaz portatifs très efficaces dotés d'un allumage piezzo-électrique et qui fonctionnent eux aussi au moyen de cartouches de gaz aisément remplaçables.

En ce qui concerne les bec bunsen ou mecker, il peut être plus pratique, bien souvent, d'utiliser des versions « cintrées », c'est-à-dire des becs qui, au lieu d'être étirés en hauteur, sont disposés couchés et courbés à leur extrémité (l'illustration 19 montre un bec mecker droit et un autre, cintré). Nettement moins fréquents que les becs classiques, ils sont surtout avantageux pour les gains de place obtenus dans des montages en hauteur, comme certaines distillations. Le bec mecker cintré visible sur l'illustration 19 peut en outre être fixé de deux manières différentes à son pied rond afin que sa flamme puisse être projetée aussi bien horizontalement que verticalement.



Illustration 19

Le problème le plus épineux à résoudre, avec le chauffage au gaz, c'est de chauffer un récipient en verre d'une manière aussi uniforme que possible. Les éprouvettes mises à part, il ne faut en effet jamais porter la flamme directement sur un récipient en verre, fut-il fait d'un excellent verre de type boro 3.3. Le matériel de laboratoire classique comporte à cet effet deux types d'accessoires de forme généralement carrée : soit des grilles métalliques simples, soit des

grilles métalliques dont le centre a été recouvert d'une couche en céramique. La seconde diffuse la chaleur bien davantage que la première et elle est surtout employée lorsque le chauffage doit être lent. Ces grilles conviennent aux récipients dont la base est plane ; mais que faire pour un ballon à fond rond ? Je conseille dans ce cas d'utiliser de fines grilles en acier inoxydable que l'on peut récupérer dans des ustensiles de cuisine tels que chinois ou passoires. Elles s'adaptent relativement bien aux panses des ballons en épousant leur forme. Attention : il est bon ici de faire remarquer que l'usage des grilles —qui « coupent » en quelque sorte la flamme— produit du monoxyde de carbone toxique, ce que ne signalent pratiquement jamais les ouvrages de chimie. Prévoir, en conséquence, une ventilation suffisante.

Il existe encore un autre type d'accessoire qui peut être placé entre la paroi d'un récipient en verre borosilicaté et la flamme d'un bunsen : c'est une plaque carrée de couleur rouge exactement semblable aux plaques qui recouvrent les cuisinières de type vitrocéramique. Cette plaque, fabriquée par Schott en une seule taille, n'est disponible que dans le commerce spécialisé et s'utilise habituellement avec un pied métallique carré spécial dans lequel elle s'adapte. Elle permet de chauffer un flacon de manière progressive tout en répartissant bien la chaleur délivrée par la flamme unique du bunsen. Elle est surtout utile pour chauffer les flacons à fond plat.

En ce qui concerne les appareils de chauffage électriques, il faut d'abord citer la très classique plaque de chauffage métallique ronde ou carrée qui dissimule une résistance électrique. Elle convient aux récipients à fond plat et peut être utile quand on chauffe certaines matières inflammables à condition que les vapeurs de celles-ci ne puissent atteindre la plaque dont la surface est généralement portée à très haute température. On risquerait alors une explosion aussi dévastatrice qu'inattendue.



Illustration 20
A gauche : chauffe-ballon adapté pour ballons de 1L
A droite : chauffe-ballon adapté pour un ballon de 250 ml

Les laboratoires professionnels sont souvent équipés de chauffe-ballons électriques (Voir illustration 20). Ces derniers sont très coûteux à l'achat, énergivores et ne sont généralement adaptés qu'à un seul diamètre de ballon, de telle sorte qu'il en faut autant qu'il existe de volumes différents de ballons dans le laboratoire. S'ils sont si souvent utilisés, c'est parce qu'ils englobent admirablement la panse d'un ballon à fond rond et que ce chauffage est donc remarquablement uniforme. C'est, en réalité, leur seul avantage. Certains de ces chauffe-ballons comportent un trou circulaire central qui permet théoriquement l'évacuation d'un liquide en cas de rupture du flacon ou d'un débordement. Théoriquement, dis-je, car il est clair que le liquide s'écoulera d'abord sur la partie où se situe la résistance électrique. Comme les plaques électriques, les chauffe-ballons ont comme principal inconvénient le fait qu'ils conservent une certaine chaleur résiduelle après que l'alimentation électrique ait été coupée. Ces appareils électriques conviennent donc mal aux réactions qui risquent de s'emballer... d'où l'usage

particulier des « boys » signalé ci-dessus. Pour la même raison, certains chauffe-ballons électriques sont équipés d'un accessoire très utile qui permet de les fixer en hauteur sur la tige d'un statif vertical, un peu comme on y fixerait une noix avec sa pince (voir le chauffe ballon de droite sur l'illustration 20). En cas d'emballement d'une réaction, il suffit alors de desserrer cet écrou d'attache et de faire descendre le chauffe-ballon le long de la tige du statif, ce qui coupe immédiatement l'apport de chaleur.

On utilisa beaucoup jadis des chauffe-ballons électriques qui ne comportaient que l'élément électrique nu, sans carter de protection. Ces appareils d'un moindre coût étaient légers et pouvaient être mis en position au moyen d'un anneau métallique soudé à une tige qui était elle-même maintenue par une noix de serrage. Ces appareils ont pratiquement disparu.

Il existe encore deux autres types de chauffage électrique, coûteux, qui ne sont vraiment pas destinés aux chimistes amateurs. Le premier recourt à un puissant jet d'air chaud. Les appareils qui utilisent ce système sont des instruments dérivés de la technologie des décapeurs thermiques, mais contrairement à ces derniers, ils n'ont pas une résistance thermique portée au rouge avec laquelle des vapeurs explosives pourraient entrer directement en contact. Ces appareils ne servent souvent qu'à chauffer uniformément des tubes à essai. Le second type d'appareil fonctionne au départ d'une résistance électrique dont le rayonnement calorique est concentré par une coupole métallique. Energivores, ces appareils n'ont d'autre avantage que de fournir très vite un grand nombre de calories.

Que conclure de tout ce qui précède ?

Que chaque type de chauffage a ses avantages et inconvénients et que le mieux est d'en utiliser plusieurs en fonction des impératifs propres à chaque expérience.

1.2.9. L'EPIRADIATEUR

L'épiradiateur (voir illustration 21) est un appareil mal connu et qui peut rendre pourtant de très grands services. Il est malheureusement horriblement coûteux et peu de laboratoires scolaires ou amateurs en sont équipés. Il est entièrement en silice et se présente sous l'aspect d'un long manche terminé par une coupole. Dans cette dernière est logé un système chauffant de type infra-rouge. On place la partie plane de la coupole au-dessus d'une solution que l'on doit faire évaporer et on branche. La solution liquide s'évapore rapidement et le sel apparaît, bien sec, sans subir la rapide décomposition éventuelle qu'un chauffage dans une coupelle par bec bunsen peut souvent engendrer. Les épiradiateurs existent en tailles différentes dépendant de leur puissance électrique et, donc, de leur capacité à agir rapidement sur un volume plus ou moins important de solution. En raison de l'énorme chaleur qu'ils dégagent, il est important de maintenir ces appareils éloignés d'objets ou de matières inflammables ou même déformables. Pour des raisons évidentes, cet appareil ne convient évidemment pas à l'évaporation de solutions à base de solvants inflammable.



Illustration 21

DIFFERENCE ENTRE DISSOLUTION ET SOLUTION

Deux termes sont souvent confondus : « solution » et « dissolution ». Une solution est un liquide formé d'un solvant (souvent de l'eau) dans lequel une substance solide se trouve dissoute de manière homogène, ce qui constitue le processus de dissolution. Par convention, une solution est réputée aqueuse quand rien d'autre n'est précisé à son sujet.

1.2.10. LES AGITATEURS

Il existe plusieurs types d'appareils automatiques destinés à l'agitation des liquides et des substances pouvant se trouver dans ceux-ci.



Illustration 22

Les plus courants et les moins coûteux sont les agitateurs magnétiques. Le principe de leur fonctionnement est simple : un barreau métallique tourne sous une surface plane sur laquelle est posé un flacon contenant le liquide à agiter. Dans ce flacon, on glisse un barreau aimanté enfermé dans une coque en téflon. Lorsque le barreau inférieur se met à tourner, il entraîne avec lui le barreau recouvert de téflon qui, par son mouvement, crée un tourbillon dans le liquide. De gauche à droite sur l'illustration 22 on peut voir trois agitateurs de ce type. Le premier est un petit modèle qui convient aux faibles quantités de liquide. Peu coûteux, il est fragile, surtout si le moteur doit forcer avec de gros volumes ou des liquides sirupeux. Il n'est en outre équipé que d'un seul bouton qui règle à la fois le démarrage et la vitesse. Au centre, on peut voir un agitateur professionnel prévu pour de gros volumes. Il est équipé d'un bouton marche/arrêt, d'un bouton pour la vitesse de rotation et même d'un écran où cette vitesse est affichée avec précision. A droite enfin, se trouve un agitateur muni d'une plaque chauffante. De tels agitateurs doivent être équipés au minimum d'un bouton marche/arrêt et de deux autres boutons, l'un servant au réglage de la vitesse de rotation et l'autre au réglage de la température. Seuls les deux gros appareils sont équipés d'une prise de terre. Ils comportent, en outre, à l'arrière de leur partie horizontale, un trou à pas de vis qui permet d'y fixer une barre ronde verticale. Ces agitateurs se transforment alors en véritables statifs pouvant convenir pour stabiliser un appareil peu lourd. Il faut particulièrement se méfier des appareils chinois récents, légers et fragiles, qui prétendent fournir le même service (agitation couplée au chauffage) et qui risquent de chuter si on fixe à leur barre verticale un objet dépassant à peine quelques centaines de grammes.

Les agitateurs à pales sont moins employés que les précédents et nettement plus coûteux. Ils sont habituellement constitués d'un moteur qui se place au-dessus du récipient contenant un liquide à agiter. Ce moteur est muni d'un mandrin identique à celui des foreuses, dans lequel on peut fixer une tige en acier inoxydable ou en verre qui plonge directement dans le liquide. La forme même de l'extrémité de la tige ainsi que la vitesse de rotation, réglable, permettent d'engendrer un tourbillon plus ou moins important qui brasse fortement le liquide. Ces agitateurs s'imposent lorsque le volume à brasser est très important ou particulièrement sirupeux. Soit le récipient reste ouvert, soit il est obturé par un système spécial en téflon ou en verre. Le système en téflon n'est qu'un simple bouchon rodé percé d'un trou en son centre, le téflon lui-même étant censé assurer l'étanchéité par rapport à la tige qui le traverse

verticalement. Le système en verre est plus complexe : on pourrait le comparer à une sorte de triple cloche dont la partie assurant l'étanchéité est noyée dans du mercure.

La plupart de ces moteurs sont très lourds car très puissants. Ils doivent donc être accrochés de préférence à une grille solidement fixée à la paillasse ou à un statif spécial doté d'un très large empattement.



Illustration 23

Il existe plusieurs types d'agitateurs de ce genre. L'illustration 23 en montre trois. Au centre on peut voir un modèle assez petit proposé jadis par Prolabo. A gauche, on en voit un nettement plus gros de la marque Ika. Tous deux sont électromécaniques. L'Ika possède deux paliers de vitesse qu'il faut sélectionner manuellement lorsque l'appareil est à l'arrêt. A droite, on peut voir un appareil de la même marque qui, lui, est entièrement électronique. Dès lors il offre toutes les vitesses disponibles en continu en ne tournant qu'un seul bouton. Les vitesses de rotation s'affichent en outre sur un écran. Dans tous les cas, la tige d'agitation fixée dans le mandrin traverse la totalité du corps de l'appareil, ce qui permet, sans modifier le positionnement de ce dernier, d'agiter consécutivement le contenu de plusieurs récipients de tailles différentes. En cela, ainsi qu'en leur capacité à tourner longuement sans surchauffer, ces appareils se différencient complètement des foreuses classiques.

En tenant compte de ces différences fondamentales, un bon bricoleur peut néanmoins fabriquer un agitateur de ce type à l'aide d'une foreuses équipées d'un bon régulateur de vitesse. Il pourra de même fabriquer une tige d'agitation à l'aide d'un tube en verre plein dont il pliera adéquatement une des extrémités ou à l'aide d'une tige de verre plein à la base de laquelle il fixera trois colliers colson coupés de manière à former trois « pales » disposées en triangle. Ce bricoleur devra néanmoins garder à l'esprit que son bricolage ne pourra fonctionner que pendant des durées relativement courtes et qu'à chaque fois qu'il changera de récipient il devra aussi monter et descendre la foreuse le long de son pied pour peu qu'il puisse l'avoir dotée d'un bon système de fixation.



Illustration 24

Il existe un autre type d'agitateur à tige, mais ce dernier est assez rarement utilisé en dépit, pourtant, de son extraordinaire efficacité. Cet agitateur brasse les liquides au moyen d'une tige au bout de laquelle est fixé un disque en métal ou en verre perforé de nombreux trous. Grâce à des électro-aimants, cette tige, et avec elle son disque, sont animés d'une oscillation verticale de faible ampleur mais à haute fréquence, ce qui a pour effet de produire un brassage considérable dans le liquide au point de pouvoir émulsionner rapidement deux liquides non miscibles (exemple : eau + huile). Le mode de fonctionnement de cet appareil n'engendre donc, en principe, ni usure de ses composants, ni échauffement important.

L'illustration 24 montre un de ces agitateurs (Vibromix) en fonctionnement. On peut constater que l'agitation est si forte qu'une véritable colonne de liquide se forme autour de la tige agitatrice et qu'une mousse apparaît tout-autour de la surface interne du flacon.

Compte tenu du diamètre des disques agitateurs, il est nécessaire d'employer cet appareil avec un flacon à très large col. Si le flacon reste ouvert, il faut prévoir un dispositif anti-éclaboussure constitué d'une plaque perforée faisant office de couvercle. Un accessoire spécial assurant une fermeture étanche grâce à un joint en caoutchouc flexible existe, certes, mais il me semble qu'il est préférable d'utiliser le dispositif en verre et mercure dont il a été question plus haut en l'adaptant pour un col large.

Outre le brassage considérable qu'il peut fournir, cet appareil a un autre avantage : la tige d'agitation ordinaire peut être remplacée par une tige creuse qui peut être à son tour reliée à un appareil produisant un gaz qu'on souhaite dissoudre dans le liquide ou qui doit réagir avec celui-ci. Le brassage assure alors une dissolution ou une réaction nettement plus rapide.



Illustration 25

Un autre type d'agitateur fréquemment utilisé dans les laboratoires mais dont un amateur peut aisément ce passer est appelé « vortex ». Dans sa version la plus habituelle (voir illustration 25), il présente à sa partie supérieure une pièce en matière plastique qui a la forme d'une coupe et qui est capable d'accueillir le fond d'une éprouvette dont le diamètre peut aller jusqu'à 30 mm. Cette coupe en matière plastique est animée d'un mouvement orbital qui engendre, dans le liquide contenu dans l'éprouvette, un vortex extrêmement puissant capable de solubiliser très rapidement une substance solide. L'appareil fonctionne en mouvement continu ou uniquement lorsqu'on appuie un tube à essais sur la pièce sommitale. La vitesse du mouvement orbital et, donc, l'intensité du vortex, sont bien entendu réglables et un bouton « on-off » est présent. Les meilleurs appareils du genre, comme l'Ika de l'illustration ci-contre, comportent des encoches latérales qui facilitent leur transport sur la paillasse.

1.2.11. DISTILLATION ET REFRIGERATION

Nombreuses sont désormais les personnes qui veulent se lancer dans des opérations de distillation afin d'obtenir des alcools ou des essences naturelles. Ces personnes ne se rendent habitruellement pas compte que le matériel de laboratoire ne convient pourtant pas du tout à ces pratiques parce qu'il n'est pas conçu pour manipuler les grandes quantités de matière nécessaires à une production juste acceptable. Ces gens-là doivent donc se tourner nécessairement vers du matériel métallique, généralement en cuivre.

Sans doute est-ce sous l'influence de ce qu'affirment certaines personnes sur internet que la colonne de Vigreux paraît être devenue l'accessoire fétiche de ces distillateurs amateurs. Il n'en est rien cependant et je vais dire plus loin pourquoi...

La partie principale d'un matériel de distillation de laboratoire est le réfrigérant, lequel est habituellement en verre boro 3.3. Il en existe de plusieurs sortes. Le réfrigérant dit « droit », par exemple, est simplement composé d'un tube rectiligne enfermé dans un autre où passe un courant d'eau froide. Le réfrigérant à boules se différencie de celui-là par son tube central qui est constitué de surfaces courbes dont le but est d'augmenter l'échange des calories. La position dans l'espace de ces deux réfrigérants peut varier d'une inclinaison relativement faible à la verticalité complète. Un troisième type de réfrigérant est le réfrigérant à serpentin. Ici, le tube central en forme de serpentin a pour but d'augmenter à la fois la surface et la durée de contact entre l'eau froide et les vapeurs chaudes qui arrivent en son sein. Afin de permettre aisément l'écoulement des liquides, les réfrigérants à serpentin doivent toujours être utilisés en position verticale. Enfin, un dernier réfrigérant est dit de Dimroth, du nom de son inventeur le chimiste allemand Otto Dimroth (1872 - 1940). Dans ce réfrigérant, les choses ont été inversées : l'eau froide passe dans le serpentin central tandis que les vapeurs circulent dans le large tube où le serpentin est enfermé. Certains de ces réfrigérants ont même une circulation d'eau double, deux serpentins étant intimement imbriqués entre eux.

Beaucoup de ces réfrigérants sont désormais équipés à leurs extrémités de rodages normalisés (l'un « mâle » et l'autre « femelle ») qui permettent toutes sortes de montages par emboîtements successifs entre des allonges et des flacons divers. On évite ainsi, dans certains cas, l'usage de bouchons en caoutchouc ou silicone qui seraient attaqués par les substances utilisées.

Le second élément essentiel à une distillation est le flacon dans lequel la substance à distiller sera placée. On utilise habituellement un ballon puisque ce type de flacon permet souvent d'éviter que si le liquide se met à mousser fortement il ne déborde rapidement comme c'est le cas parfois avec un erlenmeyer.

Le ballon le plus simple est dit « ballon à distiller ». A la différence des ballons classiques, son col court ou long est doté d'un tube latéral par lequel les vapeurs peuvent être dirigées vers le réfrigérant.

Ce tube est habituellement incliné vers le bas afin d'être aisément raccordé à un réfrigérant placé en position inclinée. Mais ce tube peut être également courbé à la verticale vers le bas s'il doit être raccordé à un réfrigérant à serpentin.

Certaines distillations exigent que du liquide soit ajouté progressivement dans le ballon, soit pour intensifier la réaction, soit tout simplement pour ajouter de la matière à distiller. Comme le col principal d'un simple ballon à distiller est fermé par un bouchon laissant passage à un thermomètre, on a inventé jadis des ballons de type claisen du nom de leur concepteur le chimiste allemand Ludwig Claisen (1851 - 1930). Ces ballons comportent un double col, le second étant en quelque sorte greffé latéralement sur le col principal. Dans ce cas, le tube latéral conduisant au réfrigérant est placé sur le col « greffé ». Aussi bien dans le cas du ballon à distiller simple que du claisen, le thermomètre doit toujours se trouver près de l'ouverture du tube latéral afin de mesurer précisément la température des vapeurs qui se dirigent vers le réfrigérant.

Aujourd'hui, les ballons de type claisen ont pratiquement disparu des laboratoires au profit des ballons à cols multiples et plus spécialement de ceux dont les cols sont munis de rodages normalisés. Le plus généralement on utilise un ballon à trois cols (verticaux ou inclinés). Un des cols est relié à un entonnoir à robinet, l'autre permet le passage d'un thermomètre mesurant la température des vapeurs et le dernier permet, via une allonge, de communiquer avec le réfrigérant. Le ballon à deux ou trois cols, assez coûteux, peut être remplacé par un ballon ordinaire munis d'un rodage rodé qui accueille alors une allonge à deux ou trois bras, selon les nécessités.



Illustration 26
Ge gauche à droite : un ballon à distiller ordinaire avec son tube latéral, un ballon de type claisen, un ballon avec une allonge double comportant des rodages et un ballon à trois cols.

Le thermomètre dont il a été question ici passe au travers d'un bouchon en caoutchouc dans les montages simples et passe au travers d'un accessoire spécial adapté aux rodages normalisés dans les montages plus sophistiqués.

Au bout du réfrigérant est fixée soit une allonge courbe qui dirige le distillat à la verticale dans un flacon quelconque, soit une allonge plus complexe comportant des rodages et une prise latérale permettant l'évacuation éventuelle de certains gaz, voire la distillation à pression réduite qui a pour but de diminuer la température d'ébullition.

Il n'a encore été question jusqu'ici que de distillations et de réfrigérations simples. Mais il faut à présent parler des distillations fractionnées. Celles-ci ont pour but de séparer entre elles des substances dont le point d'ébullition est assez différent. Pour ce faire, on peut utiliser une colonne de Vigreux. Il s'agit d'un tube creux en verre, toujours placé verticalement au-dessus de la panse du ballon à distiller, et qui est hérissé, en son intérieur, de pointes en verre disposées par paliers. Le but de ces pointes est de condenser les vapeurs les moins volatiles tandis que les autres continuent à s'élever dans la colonne afin d'être distillées les premières. On peut observer que la température relevée par le thermomètre placé juste devant le point de sortie vers le réfrigérant reste stable un moment puis augmente pour redevenir stable un moment et ainsi de suite. Deux, trois ou quatre substances ayant des températures d'ébullition

différentes peuvent ainsi être séparées en les recueillant successivement dans des flacons différents.

Les anciennes colonnes de Vigreux étaient rétrécies à leur base afin de former un tube assez étroit pour qu'il puisse pénétrer dans le trou d'un bouchon. Ce tube était si étroit que les gouttes de liquide qui s'étaient condensées dans la colonne rentraient difficilement dans le ballon puisqu'elles étaient repoussées par les vapeurs qui en montaient. Il faut absolument éviter d'utiliser de telles colonnes et leur préférer les colonnes modernes, équipées au minimum d'un rodage inférieur et large assez pour permettre en même temps la circulation des vapeurs ascendantes et des liquides descendants.

La colonne de Vigreux est certes utile pour distiller et enrichir en degrés des alcools, mais elle se montre peu efficace pour obtenir des essences entraînées par des vapeurs d'alcool ou d'eau.

Elle peut être avantageusement remplacée par un tube vertical rempli d'anneaux de Raschig, du nom du chimiste allemand (Friedrick August Raschig 1863 - 1928) qui inventa le concept. Ces anneaux ont le même effet que les pointes de la colonne de Vigreux mais se montrent d'une plus grande efficacité que celles-ci, les surfaces en contact avec les vapeurs étant nettement plus importantes. Ils remplissent une colonne en verre comportant à sa base un dispositif pour éviter qu'ils ne tombent dans le ballon à distiller. Ils peuvent être en verre ou en céramique et peuvent même être remplacés par des billes de verre. Certaines colonnes de ce genre ont une double paroi isolante.

Un troisième type de colonne existe, mais il est peu employé par les chimistes amateurs. Il s'agit de tube en verre dans lesquels on a placé, par paliers, des tampons de laines métalliques, genre tampon à récurer. Là encore, ce qui est recherché, c'est un contact aussi important que possible des vapeurs ascendantes avec des surfaces susceptibles de les condenser.

Tout ce qui précède ne concerne, à proprement parler, que les distillations. Or, en laboratoire, il est parfois nécessaire de réfrigérer autre chose que des vapeurs chaudes et, dans ce cas, on utilise des systèmes assez différents de ceux décrits jusqu'ici.



Illustration 27

Dans certains cas, ce sont des gaz qu'il faut refroidir d'une manière très énergique, soit pour les liquéfier, soit pour les dessécher. Dans les laboratoires professionnels, on utilise alors fréquemment de l'azote liquide dont la température approche les -200°. Mais l'usage de l'azote liquide exige un matériel et une infrastructure que les laboratoires amateurs ne peuvent envisager de posséder. Ces derniers recourent donc plutôt à des mélanges réfrigérants, c'est-à-dire des substances qui, mélangées entre elles, produisent un froid plus ou moins intense. Toutes sortes de mélanges du genre existent. Les trois plus couramment employés sont le mélange eau-glace qui se stabilise à 0°, le mélange glace pilée + sel de cuisine fin qui permet de descendre à quelques degrés sous zéro, et le mélange glace pilée + $CaCl_2$ (non anhydre) qui permet de descendre à une température inférieure à -40°C. Quelques exemples de ces mélanges sont donnés dans l'additif 4, mais beaucoup d'autres existent. Ces mélanges réfrigérants peuvent être placés dans une enveloppe souple comme un sac en PVC, ou dans de larges récipients (genre bécher) où ils entourent le flacon ou le tube qui doit être refroidi. L'illustration 27 montre un dispositif plus sophistiqué inspiré de certains montages anciens, à savoir une cuve en verre destinée à recevoir le mélange réfrigérant et à travers laquelle passe un serpentin en verre. Cet objet qui fut le dernier que souffla personnellement M. Segers, fondateur des sociétés *MSL* et *Sadems* et dont il a été question plus haut, comporte à sa partie inférieure un rodage prévu pour se fixer au goulot d'un flacon récepteur. Un tel dispositif convient bien entendu à la réfrigération des liquides, mais également à la liquéfaction de certains gaz. Il peut en effet non seulement accueillir des mélanges réfrigérants classiques, mais également de la neige carbonique, voire de l'azote liquide. Cet accessoire peut être isolé de la température extérieure par un manchon isolant constitué d'une feuille souple de polystyrène expansé doublée d'une feuille d'aluminium.

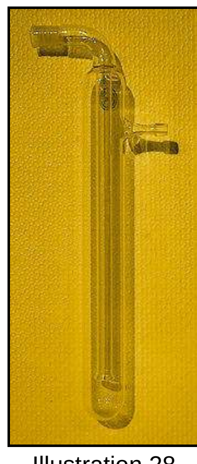


Illustration 28

Pour dessécher des gaz, il existe un autre type d'appareil qu'on nomme le « piège à froid » (Illustration 28). Il est composé d'un tube en verre à paroi fine au centre duquel s'enfonce un tube étroit par lequel le gaz arrive avant de ressortir, en haut, par une tubulure latérale. Ce type d'appareil est généralement entièrement soudé car il n'a, en principe, pas besoin d'être nettoyé en son intérieur. Pour son

usage, il doit être placé dans une cuve où l'on a disposé un mélange réfrigérant.

Il existe encore d'autres types de verreries pour refroidir, réchauffer ou maintenir à température constante des gaz ou des liquides. Parmi elles, il y a les vases Dewarr qui sont, en fait, dérivées des bouteilles thermos classiques. Ils sont généralement utilisées pour des expériences avec de l'azote liquide. Mais il existe également des verreries à double parois entre lesquelles on peut faire circuler des liquides destinés à refroidir, réchauffer ou maintenir à température constante. L'illustration 29 montre deux types de verreries du genre : un bécher à double paroi et une sorte de flacon de Woulf à double paroi dont les cols sont des rodages normalisés.



Illustration 29

1.2.12. LA FILTRATION

Dans un laboratoire de chimie, la filtration est une opération quasi quotidienne et il existe désormais, pour la pratiquer, une foule d'appareils et d'accessoires spéciaux. Il est utile de dire quelques mots à propos des plus utiles et des moins coûteux d'entre eux...

Le système de filtration le plus simple est celui qui utilise un papier filtre posé dans un entonnoir de forme conique (généralement en verre). Dans le commerce spécialisé, on trouve principalement deux types de papiers filtres : ceux qui se présentent sous forme de « galettes » rondes et ceux qui, dépliés, s'ouvrent sous forme d'un cône plissé. Ces derniers sont prêts à l'emploi, tandis que les premiers doivent être pliés en quatre avant d'être glissés dans l'entonnoir dont ils tapissent alors les parois « à plat ». Les filtres plissés, proposant une surface plus grande que les filtres « plats » fournissent un résultat plus rapide. Bien entendu, il existe un grand nombre de tailles différentes de ces papiers adaptées aux différentes tailles des entonnoirs et il existe un nombre considérable de porosités différentes adaptées à la finesse de granulation des substances à retenir. Certains filtres sont même prévus pour être incinérés en ne laissant presque pas de cendres, ce qui est important dans un laboratoire professionnel pour effectuer des pesées très précises.

Les entonnoirs en verre classiques sont généralement de forme conique, lisses à l'intérieur comme à l'extérieur et dotés d'un tube de sortie d'une longueur variable selon les modèles. On en trouve aussi bien en verre sodo-calcique qu'en verre borosilicaté. Certains entonnoir plus sophistiqués présentent, à l'intérieur de leur partie conique, une spirale ou des cannelures en relief qui améliorent la vitesse de filtration puisque le papier filtre ne peut ainsi se coller directement contre toute la paroi de l'entonnoir. L'illustration 30 montre, à gauche, un entonnoir classique et, au centre ainsi qu'à droite, des entonnoirs portant des cannelures diverses.

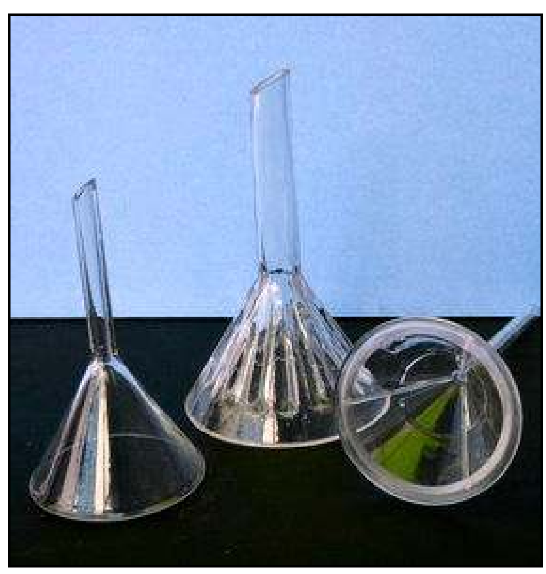


Illustration 30

Un type particulier d'entonnoir est le buchner, du nom de son inventeur Ernst Büchner (1850-1925). Cet entonnoir est traditionnellement en porcelaine, mais on en fabrique désormais en matière plastique ou même en verre associé à de la matière plastique. Le



Illustration 31

gros avantage des buchner tout en matière plastique c'est qu'ils peuvent être démontés en deux partie par dévissage, ce qui permet de les nettoyer plus facilement en cas de besoin. Un buchner se compose d'une partie supérieure cylindrique dont la base est constituée par un plateau horizontal percé de nombreux trous, base qui est ensuite prolongée par une partie conique collectrice se terminant par un tube destiné à être fiché dans un bouchon spécial de forme conique. Le principe d'utilisation du buchner est simple : on place un papier filtre circulaire rond sur son plateau horizontal perforé et on verse lentement le mélange liquide/solide directement au centre du papier. Les parties solides sont arrêtées par le papier tandis que le liquide passe au travers des perforations. Le buchner est généralement fixé sur un erlenmeyer « à filtration » grâce à un bouchon conique dont la forme est spécialement adaptée à celle du tube collecteur, ce qui assure une bonne étanchéité entre l'erlenmeyer et le buchner. Cet erlenmeyer a ceci de particulier qu'il comporte une tubulure latérale sur laquelle peut être fixé un tuyau relié à une pompe à vide. En faisant le vide dans l'erlenmeyer, on accélère la filtration tout en s'assurant que le disque de papier filtre reste bien fixé sur la base perforée du buchner. Beaucoup d'erlenmeyer de filtration sont faits d'un verre borosilicaté très épais. Il n'est donc pas recommandé de les chauffer comme un erlenmeyer classique car cela risquerait de les faire éclater. En lieu et place d'erlenmeyer de filtration, certains constructeurs proposent des bouteille cylindrique flanquée elles aussi d'un tube latéral pour le vide. L'illustration 31 montre un gros entonnoir buchner de 21 cm de diamètre monté sur un erlenmeyer à filtration de 2 litres, ainsi qu'un buchner plus classique de 11 cm de diamètre (dont on voit bien le plateau perforé) et une série de bouchons coniques spéciaux, en caoutchouc, parfaitement adaptés au tube d'écoulement des buchners de différentes tailles.

Enfin, il existe encore une catégorie de filtres dont il faut dire un mot : ce sont ceux comportant une plaque en verre fritté blanche soudée dans l'entonnoir même et à travers laquelle s'effectue la filtration. La plupart de ces filtres sont de forme cylindro-conique mais il en existe aussi de forme très classiquement conique. Quant aux plaque en verre fritté, il en existe de plusieurs degrés de porosité que l'on choisit en fonction de la finesse des substances solides à récolter par filtration. Le gros avantage de ces filtres c'est qu'ils sont très solides et peuvent être utilisés avec des substances qui attaqueraient le papier filtre. Leur désavantage est qu'il n'est pas toujours aisé de nettoyer la plaque en verre fritté après l'avoir utilisée. Il faut, pour cela, utiliser un produit capable d'attaquer vigoureusement la substance solide qui s'est incrustée dans les pores du filtre. Ce type d'entonnoir s'utilise toujours conjointement avec une pompe à vide et, donc, généralement, un erlenmeyer à filtration. Ces filtres ne fonctionneraient en effet pas du tout en vertu de la gravitation.

1.2.13. LA DESSICCATION

Bien souvent, il est nécessaire de dessécher un précipité recueilli par filtration ou décantation, voire une solution contenant un sel qu'on veut récupérer à l'état cristallin. Bien sûr, le moyen le plus simple est d'opérer au soleil en plein été ou sur un radiateur en hiver. Mais il est des cas où le sel qu'on veut recueillir attire l'humidité de l'air pour s'y fondre au moins partiellement. Dans ce cas, il faut utiliser un dessiccateur (voir illustration 32). Il s'agit d'une sorte de grand vase ressemblant un peu à une bonbonnière et qui se compose de trois parties. La principale est le vase proprement dit dont le pied est plus étroit que sa partie haute. Ce vase se ferme par un couvercle amovible s'ajustant hermétiquement sur un large bord au moyen d'une graisse du type de celle qu'on utilise pour les robinets en verre. Ce couvercle comporte souvent une tubulure rodée dans laquelle vient se glisser un robinet lui aussi graissé et par lequel on peut connecter l'ensemble à une pompe à vide. Mais cette tubulure peut tout aussi bien être fixée sur le corps de l'appareil bien que ce soit plus rare. Enfin, au centre, reposant sur la partie inférieure du vase, se place une grille perforée qui est souvent en porcelaine et parfois en matière plastique. Le principe de fonctionnement de cet appareil est simple : la substance à dessécher, placée dans un cristallisoir, est posée sur la grille tandis que le pied est rempli d'une substance absorbant l'humidité (par exemple de l'acide sulfurique concentré). Le vide, quant à lui, n'est généralement pas nécessaire, mais il permet toutefois d'accélérer le processus. Les dessiccateurs étaient jadis fabriqués en verre de chimie. Puis on en fit en boro 3.3, ce qui n'était pas vraiment une amélioration utile. On en

fait aujourd'hui en matière plastique, les avantages étant qu'ils sont moins coûteux, moins fragiles et moins lourds que les dessiccateurs en verre. Et, bien sûr, on en fait de différents formats.

REMARQUE : Le dessiccateur trouve également son emploi dans la conservation du sulfate de fer (II) solide qui, au contact de l'air, se transforme rapidement en jaunissant. Maintenu sous vide dans un dessiccateur, ce sulfate se conserve très bien.



Illustration 32

1.2.14. LE CHAUFFAGE DES SOLIDES A HAUTE TEMPERATURE

Il existe toutes sortes de tubes et de creusets (à couvercle ou non) permettant de chauffer des substances solides à haute température. Les plus courants sont en porcelaine et sont relativement fragiles. D'autres, plus coûteux, mais plus résistants et permettant d'atteindre des températures plus élevées, sont en alumine ou autres matériaux réfractaires. On ne peut acheter ce matériel que chez des fournisseurs spécialisés ou en seconde main. Dans certains cas, ils ne peuvent malheureusement servir qu'une seule fois, leur nettoyage s'avérant parfois impossible.

Un autre accessoire de chauffe souvent signalé est le « tube à boule » en verre. Fabriqués en verre peu fusible ou en boro 3.3 ces tubes sont fragiles pour la simple raison qu'ils sont souvent soumis à de fortes contraintes thermiques sur une faible surface, ce qui engendre des tensions qui font éclater le verre pendant son refroidissement. Plutôt que d'utiliser des tubes à boule coûteux, je conseille donc d'utiliser plutôt des tubes cylindriques en boro 3.3 qui pourront être sacrifiés avec moins de regrets. Des tubes en silice sont également une alternative à envisager. Ces tubes ont un coefficient de dilatation quasi nul et sont donc encore plus résistants aux variations de température que le boro 3.3. Mais ils sont nettement plus coûteux et il faut prendre garde au fait qu'ils réagissent avec les alcalis, le carbone, les carbonates, le magnésium et les sels de magnésium.

1.2.15. QUELQUES TRUCS ET ASTUCES DU PASSE

J'avoue m'être beaucoup inspiré des auteurs anciens et cela pourrait étonner des chimistes modernes, habitués à un matériel différent de celui du passé. C'est cependant dans les ouvrages anciens que l'on peut trouver des quantités de « trucs » pratiques que les auteurs modernes omettent

généralement de signaler ou même qu'ils ignorent, tout simplement.

Au fil de mes lectures, certains auteurs m'ont évidemment impressionné plus que d'autres par leur savoir-faire évident au niveau expérimental. L'un d'entre eux, le professeur Deluc, créa jadis un « laboratoire portatif » composé de tout le nécessaire pour réaliser une multitude d'expériences pédagogiquement déterminantes. Dans son livre *La Chimie pour Tous*, paru en 1880, ce grand pédagogue, complètement oublié aujourd'hui, décrivait des « trucs » pratiques qui paraissaient totalement ignorés de ses éminents confrères. En voici un exemple...

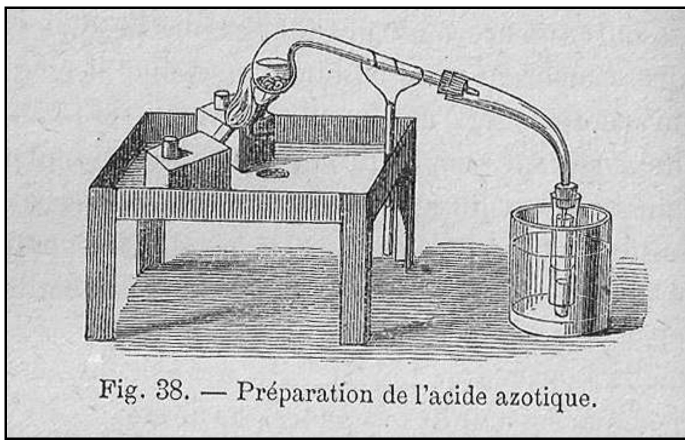

Fig. 38. — Préparation de l'acide azotique.

Illustration 33

Lorsqu'il s'agit de fabriquer de l'acide nitrique en laboratoire, on est confronté à d'abondants dégagements de gaz toxiques. Or, rares sont les lycées ou les petits laboratoires équipés des hottes puissantes et coûteuses (sorbonnes) qui sont seules capables d'extraire de tels gaz sans se corroder rapidement. Le professeur Deluc proposa dès lors un système extrêmement ingénieux (voir illustration 33). L'acide distillé s'écoulait dans une éprouvette flottant sur une cuve à eau et prisonnière d'un tube en verre ouvert par le bas et fermé en haut. Les gaz qui s'échappaient en même temps que le liquide s'écoulait du réfrigérant étaient ainsi contraints d'entrer en contact avec l'eau du tube et de la repousser tout en s'y dissolvant, ce qui leur faisait perdre aussitôt leur toxicité. Pour supprimer tout danger lors de cette expérience, il suffit donc de transposer ce descriptif schématique à un matériel moderne.

Sur le dessin proposé par le professeur Deluc, on peut également noter la présence de fils métalliques torsadés qui maintenaient les appareils en place. Il y a là encore de précieux enseignements à tirer pour des amateurs qui ne disposent pas toujours d'un matériel sophistiqué comportant, entre autres choses, un bon nombre de pinces et des statif solides professionnels.

Lorsqu'on veut faire barboter un gaz dans un liquide, on choisit en général d'utiliser un flacon laveur de type drechsel (voir précédemment). Mais le professeur Deluc lui préférait le simple tube en U pour deux raisons. La première était que le tube en U assure un meilleur brassage du liquide et, donc, un meilleur contact entre le gaz et le liquide. La seconde était qu'en fin d'expérience, quand la réaction cesse de se produire, il arrive parfois qu'en se diluant ou en réagissant avec le liquide dans lequel il a barboté jusque-là, le gaz aspire ce dernier hors du drechsel, ce qui peut avoir des conséquences très fâcheuses, voire dangereuses. Ce danger est totalement écarté en utilisant un tube en U puisque même s'il est aspiré vers le flacon réacteur, le liquide ne peut en aucun cas remonter jusque dans celui-ci.

2. UN PEU DE PEDAGOGIE...

Bien que captivante, la chimie séduit peu d'élèves dans les lycées. La raison en est simple : comme la physique, elle est généralement enseignée d'une manière rébarbative, donnant aux élèves l'impression qu'elle est une science quasi toute théorique un peu comme les mathématiques. Trop peu d'expériences sont montrées et expliquées d'un strict point de vue pratique et trop rares sont celles, parmi elles, qui sont vraiment captivantes. Distiller de l'eau dans laquelle on a écrasé des clous de girofle ne peut vraiment pas intéresser des adolescents qui préfèrent de loin se tourner vers YouTube pour y découvrir (et avoir envie d'imiter) des manipulations autrement plus spectaculaires !

Avant de poursuivre plus avant, je voudrais donc donner quelques exemples pour montrer vers quoi un enseignant devrait tenter d'orienter ses méthodes pédagogiques afin de rendre son cours de chimie captivant. Les jeunes aiment les expériences spectaculaires qui sortent de l'ordinaire et leur apprennent des choses qu'ils ignoraient jusque-là et les étonnent. Il faut répondre à ces attentes légitimes en choisissant bien les expériences qu'on leur montrera afin qu'au départ de ces dernières on puisse leur enseigner une matière qui, du coup, ne leur paraîtra plus rébarbative mais enrichissante tout en restant proche de leur vie et de leurs préoccupations quotidiennes.

2.1. DIX EXPERIENCES DEMONSTRATIVES

Première expérience :

Il s'agit de faire découvrir aux élèves à la fois le processus de fermentation alcoolique et le processus de la distillation fractionnée qui peut déboucher sur une explication du cracking du pétrole.

La première partie de l'expérience est très simple. Un erlenmeyer de un ou deux litres est rempli d'une solution d'eau fortement sucrée dans laquelle on verse de la levure de bière achetée en grande surface. On obture le flacon par un bouchon laissant passer un entonnoir de sécurité à une ou deux boules. Rien que de très ordinaire jusque-là. Or, dans les minutes qui suivent, les élèves pourront voir que la levure se répand sur le fond de l'appareil et que de petites bulles commencent à se dégager le long des parois du vase. On fera remarquer aux élèves que l'eau de chaux placée dans l'entonnoir de sécurité commence par se troubler pour, ensuite, redevenir complètement limpide, HCO_3 dissolvant le carbonate de calcium. Cette expérience secondaire peut être effectuée, à part, à l'aide d'un montage simple permettant de faire barboter du CO_2 dans de l'eau de chaux. Ce peut être également l'occasion de montrer que la respiration humaine dégage du CO_2 (faire souffler les élèves dans de l'eau de chaux à l'aide d'un simple chalumeau à cocktail).

On aura soin de remplir l'erlenmeyer assez haut car la réaction de fermentation est anaérobie. On laissera cependant un espace suffisant en-dessous du bouchon car une couche de mousse se forme généralement en surface.

Après quelques jours, on fera sentir l'odeur du flacon aux élèves. Ils percevront alors nettement

une odeur d'alcool. C'est à ce moment-là qu'on effectuera la distillation du liquide.

Pour ce faire, on pourra utiliser un matériel de distillation très simple. Si on dispose d'une colonne de Vigreux, il sera aisé de montrer aux élèves que les parties les plus volatiles sont les premières à monter dans la colonne tandis que les autres redescendent. Une bonne idée peut être de colorer le liquide avant sa distillation pour montrer que seules des parties incolores montent en premier. On recueillera plusieurs fractions consécutives du liquide distillé et on fera goûter celles-ci aux élèves en y faisant tremper un doigt ou (pour des questions d'hygiène) des chalumeaux à cocktail. Si on ne dispose que d'un matériel de distillation dépourvu de colonne, on fera goûter aux élèves les gouttes qui tomberont du réfrigérant à différents moments de l'opération. Au seul goût, les élèves pourront se rendre compte que l'alcool qui distille devient de moins en moins fort à mesure que le temps passe.

Cette leçon, qui devra forcément s'étaler dans le temps, pourra également donner lieu à une étude biologique si l'on dispose d'un ou de plusieurs microscopes permettant d'examiner un peu de levure diluée dans de l'eau. Un partenariat entre deux cours ou deux enseignants peut être envisagé.

Deuxième expérience :

Elle consiste à montrer aux élèves que deux substances dangereuses peuvent, en se combinant, fournir une nouvelle substance parfaitement inoffensive.

On prend une capsule à fond rond en porcelaine ou en verre borosilicaté (type Pyrex). On y fait couler du HCl concentré puis on y projette d'un seul coup une petite quantité de soude caustique solide (en granulés). Il faut avoir soin de faire en sorte que HCl soit en excès. La réaction est très vive et exothermique (ce qui est facile à constater par les élèves). Un nuage de vapeur s'élève instantanément et la température chasse habituellement le gaz acide. Néanmoins, par précaution, on redilue la masse blanche et humide dans un peu d'eau puis on porte à ébullition pour ensuite faire évaporer tout le liquide. On redilue une seconde fois pour faire goûter cette eau aux élèves. C'est devenu de l'eau salée ordinaire, aisément reconnaissable par tous.

La même expérience peut évidemment être menée avec des solutions de HCl et de NaOH qu'on fait couler lentement l'une sur l'autre dans un flacon où l'on a placé de quoi mesurer ou visualiser le PH. On arrête l'expérience quand le degré d'acidité démontre que HCl est en excès. Cette expérience est évidemment beaucoup moins spectaculaire que la précédente. Le mieux est sans doute de réaliser les deux.

Troisième expérience :

Il s'agit d'une expérience dont le principe est inverse de la précédente : au départ de deux corps absolument sans danger, on va fabriquer un poison extrêmement toxique connu dans les romans policiers sous le nom de « cyanure ». En fait, il s'agira de cyanure de potassium ou de sodium.

- Dans un mortier en porcelaine on écrase ensemble quantités égales ou presque de carbonate de potassium et de ferrocyanure de potassium. On place ce mélange dans un creuset en porcelaine qu'on couvre et qu'on chauffe au rouge à l'aide d'un bec Mecker. Le creuset ne doit être rempli qu'au quart de sa capacité car le mélange, fondu, grimpe le long des parois. En soulevant périodiquement mais brièvement le couvercle, on voit bientôt que la totalité du mélange a fondu et qu'il comporte une partie claire tachetée de noir. On cesse de chauffer et on laisse refroidir. Quand la température est tombée en-dessous de 40°, on verse de l'alcool éthylique dans le creuset à l'aide d'une pipette et on décroche des parois de ce dernier la substance noire qui y adhère. On utilise pour cela une lancette maniée avec prudence. Les morceaux de substance sont placés dans un mortier. On y ajoute encore un peu d'alcool et on broie. Le broyat et l'alcool qui le contient sont ensuite versés dans une éprouvette qu'on bouche. On laisse décanter, ce qui ne prend que quelques minutes. On prépare alors une solution aqueuse d'acide pyrogallique. Une goutte du liquide clair qui surnage au-dessus du broyat provoque une coloration orange-rouge dans l'acide pyrogallique, réactif des cyanures alcalins. On a donc bien obtenu du cyanure de potassium soluble dans l'alcool. En guise de réactif du cyanure alcalin, on peut également utiliser une solution aqueuse d'acide picrique dans laquelle on place une ou deux gouttes de la solution qui surnage au-dessus du broyat. Au final, le creuset peut être nettoyé à l'acide nitrique (ne pas respirer les vapeurs qui se dégagent alors !)

Une expérience semblable peut être réalisée en mélangeant intimement du carbonate de potassium ou de sodium avec des substances organiques telles que rognures d'ongles, corne ou morceaux de peau animale. On place un couvercle sur le creuset et on chauffe le tout au rouge. On éteint le bec mecker ou le chalumeau lorsque la fumée bleue malodorante cesse de se dégager. Après refroidissement, on écrase la substance noire obtenue, on la mélange à de l'eau et on filtre. On montrera comme ci-dessus qu'un cyanure alcalin s'est formé. Si cette seconde expérience est belle dans son principe, il faut néanmoins la réaliser à l'air libre, tant l'odeur de corne brûlée qui se dégage est insoutenable et tenace (rappeler l'odeur épouvantable qui se dégageait de la cheminée de la maison de campagne de Landru et qui incommodait ses voisins). Dans ce cas, le creuset et son couvercle sont perdus car complètement noircis.

L'enseignant aura soin de faire remarquer, avec une pointe d'humour, que ce système n'est pas du tout efficace pour empoisonner qui que ce soit. En effet, même après filtration, le liquide obtenu reste impur et nauséabond.

Cette expérience peut être l'occasion d'une mise en garde salutaire : à la maison, il ne faut jamais mélanger entre elles des substances chimiques diverses aussi anodines puissent-elles paraître. Car des réactions dangereuses peuvent avoir lieu, donnant des résultats immédiats ou à plus long terme. Une règle de prudence à suivre dans les opérations de nettoyage ou de bricolage est de toujours bien nettoyer ou sécher un objet sur lequel on a fait réagir une première substance avant de l'enduire d'une autre ou de l'y plonger.

Quatrième expérience :

Voici une expérience qui fascinera plus d'un apprenti chimiste et qui est pourtant assez simple à exécuter. On commence par très bien nettoyer, au détergent mêlé d'un peu d'ammoniaque, une grosse éprouvette ou un petit ballon qu'on rince à l'eau distillée, le but étant d'obtenir une surface de verre aussi nette et peu grasse que possible.

EAU DISTILLEE OU DEMINERALISEE ?

Dans les grands magasins ainsi que dans les magasins de bricolage, on vend désormais des bidons d'eau dont l'étiquette mentionne qu'elle est « distillée » ou « déminéralisée ». Il faut savoir que tous ces bidons ne contiennent que de l'eau déminéralisée et non de l'eau distillée, dont la production est beaucoup plus coûteuse. En outre, si la déminéralisation de cette eau qui a été obtenue par des processus physico-chimiques est amplement suffisante pour un usage dans un fer à repasser, un lave-glace ou une batterie de voiture, elle est insuffisante et à proscrire pour l'usage en laboratoire.

L'eau déminéralisée la moins coûteuse convenant parfaitement pour le laboratoire pourra être obtenue en pharmacie, les pharmaciens étant contraints d'utiliser une eau particulièrement neutre. Cette eau pourra être conservée aussi bien dans des bonbonnes en verre que dans des jerrycans en PVC blanc prévus pour l'alimentation. Utiliser de l'eau réellement distillée ou bi-distillée n'est vraiment nécessaire que dans certains laboratoires professionnels et celle-ci doit être conservée dans des flacons spéciaux.

Dans le flacon ainsi parfaitement nettoyé, on fait dissoudre 1 gr de nitrate d'argent dans 40 ml d'eau. Cela fait, on ajoute, goutte à goutte et en agitant régulièrement sur agitateur magnétique, une solution aqueuse d'ammoniaque de faible concentration. Il se forme d'abord un précipité qui colore le liquide en brun sale. L'habileté de l'expérimentateur consiste à cesser d'ajouter la moindre goutte d'ammoniaque dès que ce précipité disparaît complètement et que le liquide redevient limpide. On a ainsi obtenu une solution de nitrate d'argent ammoniacal. A celle-ci, après avoir cessé l'agitation magnétique, on ajoute alors une ou deux gouttes de formol dilué. On agite aussitôt brièvement à l'aide de la main et on porte immédiatement le flacon à +/- 35° en le plongeant dans un bain marie préalablement chauffé. Un miroir d'argent se forme « magiquement » sur toute la surface du flacon, miroir dans lequel chacun peut se regarder... Plus lentement se fait la réaction avec le formol et plus beau est le miroir ; raison pour laquelle il ne faut pas utiliser trop de formol.

REMARQUE : Le nitrate d'argent ammoniacal doit être employé immédiatement après avoir été obtenu car il évolue dans le temps en donnant un composé instable.

QUE SIGNIFIE « INSTABLE » ?

Tout au long du présent ouvrage il sera plusieurs fois question de substances « instables ». Qu'est-ce que cela signifie ? Dans le meilleur des cas, cela veut dire que cette substance se modifie lentement pour se changer en une autre, totalement différente, mais sans danger. Dans le pire des cas, cela signifie que la substance non dangereuse au départ devient par la suite extrêmement dangereuse et peut même exploser spontanément. Il ne faut donc JAMAIS tenter de purifier, concentrer ou conserver des substances instables. Il faut TOUJOURS s'en débarrasser sans délai.

Cinquième expérience :

Pour être comprise, cette expérience nécessite déjà certaines connaissances théoriques. On ne la pratiquera donc, au bon moment, que sous la forme d'un jeu : qui comprendra ce qu'il se passe ?
- On jette quelques fragments de marbre dans H_2SO_4 dilué de moitié. Après un bref dégagement de CO_2 la réaction s'arrête car le sulfate de calcium, insoluble, fait barrière. On ajoute alors quelques morceaux de $CaCl_2$ et elle redémarre, bien que lentement, mais cette fois de façon continue.
Explication : $H_2SO_4 + CaCl_2 \rightarrow CaSO_4 + 2HCl$. Ce HCl réagit sur le marbre et donne $CaCl_2 + CO_2 + H_2O$. Dès lors, du $CaCl_2$ se régénère en permanence et tant qu'il y a du H_2SO_4 la réaction peut continuer.

Sixième expérience :

Il s'agit de l'expérience très connue dite de « la bouteille bleue ». Sa réalisation est assez simple. On prend un flacon qui peut n'être qu'une bouteille d'un verre incolore qu'on puisse fermer hermétiquement. Ce flacon devra avoir une contenance trois à quatre fois supérieure au volume du liquide qui sera utilisé. Un flacon d'un litre, bien visible grâce à sa taille, fait généralement parfaitement l'affaire. On commence par y verser 250 ml d'eau. On y fait ensuite dissoudre 3 gr de dextrose puis 5 gr de soude ou de potasse caustique. Avant de fermer la bouteille, on laisse encore tomber dans le flacon une petite pointe de poudre de bleu de méthylène. On ferme la bouteille et on agite fortement. Le liquide prend une couleur bleue. Mais celle-ci ne persiste pas. Lentement, la couleur s'estompe jusqu'à ce que le liquide redevienne incolore en passant parfois par une teinte rosée. On secoue alors à nouveau la bouteille et le liquide qu'elle contient redevient bleu... avant de perdre à nouveau cette couleur en redevenant incolore. Une nouvelle agitation fait réapparaître la couleur bleue et ainsi de suite à de nombreuses reprises jusqu'à ce que l'action ne se produise plus. Dans ce cas il suffit d'ouvrir la bouteille, de la ventiler un peu et de la refermer avant de la secouer à nouveau pour voir réapparaître la coloration bleue. Ce qui indique qu'il s'agit là d'une réaction avec l'oxygène de l'air.

Bien entendu, cette réaction n'est pas éternelle. Mais elle peut cependant perdurer de nombreuses heures si la bouteille n'est pas agitée trop souvent.

Septième expérience :

Une autre expérience du même genre, cependant plus difficile à conduire, peut être réalisée. Les anglo-saxons la nomment « chemical traffic light » ce qui pourrait se traduire, en langue française, par « le feu rouge chimique ». On utilise un flacon quelconque de 500 ml qu'on peut aisément fermer et agiter. On y verse 200 ml d'eau distillée portée à 50° et une petite pointe de couteau de carmin d'indigo de manière à obtenir une liqueur d'un beau bleu foncé. On y verse ensuite une cuillerée de glucose et on agite jusqu'à dissolution. Enfin, on y verse 50 ml d'eau dans laquelle on a mis une pointe de couteau d'hydroxyde de sodium. Alors se produisent des changements de couleur, le liquide passant du bleu au mauve puis au vert, au rouge-orange et finalement au jaune. Après avoir fermé le flacon, on l'agite fortement. Il redevient alors vert, puis vire à nouveau au jaune en passant par l'orange. Cette réaction,

qu’on peut répéter, ne fonctionne bien qu’un assez court moment, le colorant s’épuisant vite. Cette expérience peut également se réaliser sur un agitateurs magnétique chauffant comme le montre l’illustration 34.

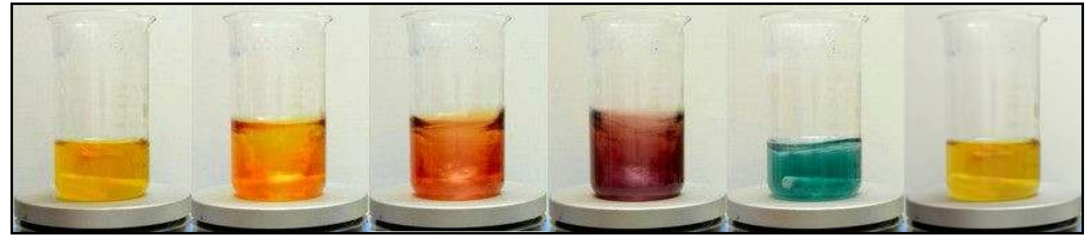


Illustration 34
L’expérience du "feu rouge chimique" réalisée sur agitateur magnétique chauffant.
La différence de niveau dans les béchers s’explique par la vitesse de rotation de l’aimant
qui fait monter le liquide le long des parois. A l’arrêt, le liquide occupe donc un niveau minimum.

L’observation attentive et rapprochée du flacon montre clairement que le changement de coloration du liquide, lors de son agitation, commence par se produire au niveau de sa surface de contact avec l’atmosphère (illustration 35). C’est donc bien l’oxygène de l’air qui, comme dans l’expérience précédente, se montre indispensable à la réaction.



Illustration 35

Huitième expérience :

Il s’agit cette fois de démontrer que les vapeurs chaudes d’acide acétique sont inflammables. Généralement, cette expérience est réalisée à l’aide d’une éprouvette dans laquelle on fait chauffer un peu d’acide. Les vapeurs qui se dégagent sont alors enflammées au moyen d’une allumette. Or, il existe un moyen de rendre cette expérience encore plus démonstrative : il suffit d’utiliser un épiradiateur placé à peu de distance d’une couche de quelques millimètres d’acide acétique contenue dans une capsule en boro 3.3. Dans ce cas, les vapeurs s’enflamment avec un léger bruit de détonation par la simple chaleur irradiée et sans qu’il soit nécessaire de recourir à une flamme quelconque (voir illustration 36).



Illustration 36
Inflammation des vapeurs d’acide acétique au moyen d’un épiradiateur.
Au centre, le moment précis de l’inflammation.

Neuvième expérience :

On utilise un tube en verre de plus ou moins 4 cm de diamètre et de +/- 60 cm de long. On le divise en en trois zones de +/- 20 cm de large en y plaçant deux tampons de laine de verre imbibés l’un d’une solution de KBr et l’autre d’une solution de KI. Ces tampons se trouveront ainsi situés chacun à une distance de +/- 20 cm des bouchons à un trou qui seront placés aux deux extrémités du tube. Dans le sens KBr -> KI, on fait alors passer du chlore tandis qu’on chauffe légèrement le tube au niveau du tampon imbibé de KI. Au-delà du premier tampon, on verra apparaître la couleur rouge caractéristique du brome et, au-delà du second tampon, on verra se dégager une vapeur mauve d’iode qui se déposera en fins cristaux sur la paroi du tube. Le chlore en surplus s’évacuera par l’autre bout du tube.

Dixième expérience :

Elle nécessite deux flacons identiques de type drechsel, chacun d'un volume de +/- 100 ml. Dans le premier on place 3 cm d'ammoniaque concentrée et, dans le second, 3 cm d'acide chlorhydrique concentré. Par des tuyaux souples, on relie les deux sorties de ces flacons à un tube en Y dont la troisième branche est fixée aussi près que possible à un tube vertical d'un diamètre de +/- 3 cm étranglé à son sommet de manière à ce que l'ouverture ne soit que de +/- 2 cm. Les deux entrées des drechsel sont quant à elles reliées par des tuyaux souples à un tube en Y dont la troisième branche est elle-même reliée, par un tuyau souple, à une poire en caoutchouc du type de celles utilisées dans les vaporisateurs. C'est donc une poire à air aspiro-soufflante à sens unique. On presse fermement la poire à trois ou quatre reprises, ce qui fait entrer une quantité d'air égale dans les deux drechsel et chasse les deux gaz vers le tube vertical où l'on voit se former un nuage blanc qui, avec un peu d'habileté (il s'agit de contrôler le rythme et les pressions sur la poire) sortira du tube sous forme de ronds ou de champignons de fumée. Compte tenu de l'énorme quantité de fumées toxiques que cette expérience produit, il est impératif de l'effectuer à l'extérieur d'un bâtiment (illustration 37).

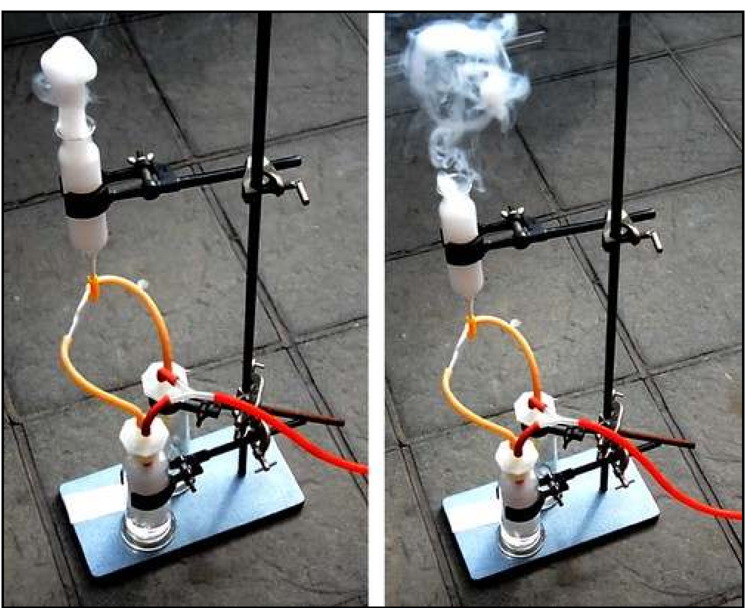


Illustration 37

2.2. PSEUDO-ALCHIMIE

A travers les siècles, l'alchimie et les alchimistes ont suscité bien des rêves. Un conférencier peut captiver un auditoire en traitant de ce sujet tout en lui offrant l'opportunité de retracer rapidement l'histoire de la chimie. Contrairement à ce qui est souvent dit, c'est la chimie qui est née en premier, avec une multitudes de découvertes dans le domaine des métaux (outils et armes), des colorants (peintures corporelles, fresques, teinture des tissus) mais aussi dans celui de l'alimentation (la cuisson des aliments). L'alchimie ne vint qu'ensuite, en tant que rameau imparfait de la chimie, avec un côté à la fois pratique et un autre plus philosophique et mystique. Grâce à leurs expériences, certains alchimistes rendirent de grands services à la chimie car ils découvrirent en effet plusieurs substances importantes. Malheureusement, leur méthodologie et leurs idées préconçues les condamnèrent à la stagnation dans le domaine théorique. C'est Lavoisier qui, en quelque sorte, porta un coup fatal à l'alchimie.

Voici deux expériences qui peuvent servir à illustrer certains des trucs utilisés jadis par des alchimistes pour tromper leurs auditoires...

- Prendre une pièce de 5 cents en cuivre et la nettoyer à l'acide acétique avant de bien la rincer et de la nettoyer enfin à l'acétone ou à l'éther afin d'éliminer toute trace de graisse. Ne plus la toucher ensuite avec les doigts ! Dans une coupelle, mettre quelques grains de $NaOH$, un peu de poudre de Zn et chauffer jusqu'à ce que le métal soit attaqué. Y glisser aussitôt la pièce et, après quelques seconde, la

retirer et la rincer. Elle est alors enduite d'une couche de Zn brillant et ressemble à s'y méprendre à une pièce en argent. La chauffer ensuite légèrement et pendant un temps court. Elle semble cette fois s'être transformée en or car il s'est formé un alliage de laiton.

- Une expérience semblable peut être faite comme suit : préparer un précipité de chlorure d'argent en mélangeant une solution de nitrate d'Ag avec une solution de NaCl. Eliminer la partie liquide et dissoudre le précipité dans une solution de thiosulfate de Na. La pièce en cuivre, bien nettoyée et dégraissée, est plongée dans cette solution. Après moins d'une minute, elle se recouvre de vrai argent. La rincer et la sécher à l'abri d'un air chargé en H_2S qui la ferait devenir noire..

- Voici une dernière expérience du même genre, encore plus facile à réaliser que les précédentes. Il suffit de prendre une pièce de monnaie en cuivre (1, 2 ou 5 cents d'euro) fortement noircie et la plonger dans une solution aqueuse de cyanure de sodium. Elle retrouvera alors rapidement sa teinte originelle (voir illustration 38).



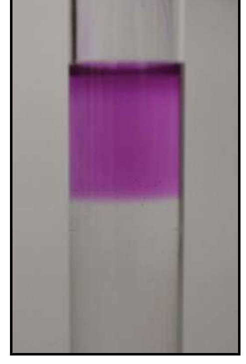
Illustration 38

Inutile de dire que même dans votre entourage, ces pièces en étonneront plus d'un, surtout si vous ne réalisez ces « transmutations » que sur une partie seulement de leur surface.

2.3. QUELQUES OBSERVATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

2.3.1 DIFFUSION ET REACTIONS CYCLIQUES

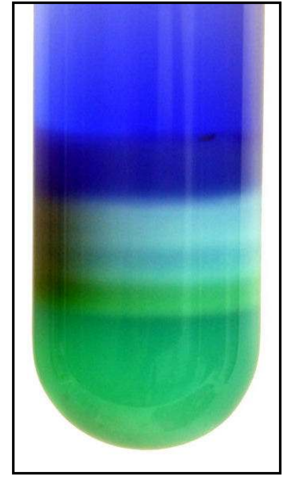
Une belle expérience à réaliser est celle-ci : on remplit aux 3/4 une éprouvette avec une solution assez faible de H_2SO_4 puis on y mélange quelques gouttes de phénolphtaléine dans l'alcool. Le liquide reste transparent. Par-dessus, à l'aide d'une pipette, on verse alors une solution moyenne d'ammoniaque. Cette solution étant nettement moins dense que celle de H_2SO_4, on constate qu'elle se maintient en haut de l'éprouvette où elle forme, par réaction avec la phénolphtaléine, un anneau coloré. On bouche ensuite l'éprouvette et on attend. Peu à peu, l'anneau se décolore parce qu'il y a diffusion de l'ammoniaque dans H_2SO_4 et qu'il se produit alors une neutralisation (voir illustration 39).


Illustration 39

En plaçant quelques gouttes d'un réactifs coloré (voir plus loin) dans une solution aqueuse chaude de gélatine qui sera coulée dans une boîte de pétri et en posant ensuite, sur la gélatine solidifiée, des gouttes d'une substance acide ou basique, on peut voir se former progressivement des cercles colorés ou décolorés s'élargissant de plus en plus à mesure que la substance pénètre la gélatine (voir illustration 40). On a ainsi une idée très claire de la manière dont une substance se diffuse dans une autre. Mais cette expérience peut également être réalisée avec des substances produisant, entre elles, des précipités. En 1885, on découvrit que la diffusion de ces précipités s'effectuait par ondes concentriques et, à partir de 1901, Stephane Leduc montra que les champs de diffusion de ces précipités pouvaient être monopolaires ou bipolaires, ayant toutes les propriétés des champs magnétiques ou électriques, notamment en ce qui concernait l'attraction des pôles contraires. Il constata

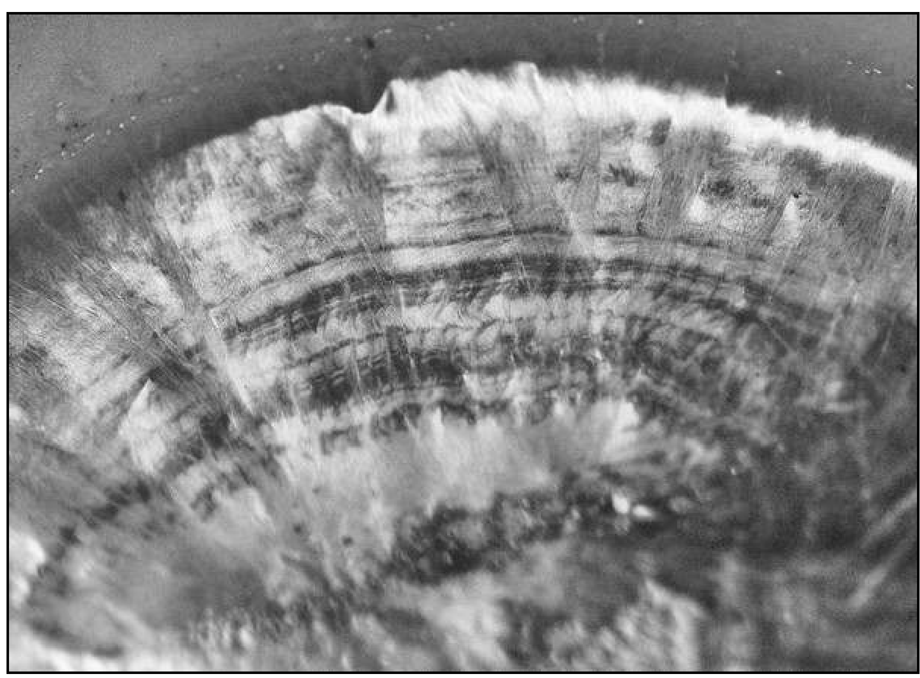

Illustration 40

également qu'à la manière des ondes, ces champs de diffusion pouvaient se réfracter en passant à travers des prismes et même que des orifices étroits pouvaient donner lieu à des sources nouvelles d'ondes de diffusion exactement comme ce qui est observé pour des ondes sonores ou lumineuses (MARY Albert et Alexandre : *Dictionnaire de biologie physiciste*, Paris, Maloine, 1921, articles *Diffusion* et *Périodicité*.)


Illustration 41

Une manière d'effectuer ces observations est de produire ce que l'on nomme des « anneaux de Liesegang ». Une fois encore on choisit deux substances qui réagissent entre elles en formant des précipités colorés. On fait une solution de la première qu'on place dans une éprouvette et on la fait chauffer jusqu'à ébullition avec de l'agar agar. Cette dernière substance, qui produira au final une gélification, a l'avantage de ne pas mousser comme le fait la gélatine. Cela fait, on laisse reposer une nuit. Le jour suivant, lorsque la gélification est bien nette, on verse la dilution de la seconde substance par-dessus et on ferme l'éprouvette à l'aide d'un bouchon qui assurera une légère pression à la surface solide du gel. Les deux substance vont réagir d'abord en surface puis en profondeur en formant des anneaux périodiques. Ces anneaux indiquent qu'il y a une forme de périodicité ou de rythme dans la réaction. L'exemple de l'illustration 37 a été obtenu par une solution de sulfate de nickel (gélifiée) sur laquelle j'ai versé une solution d'ammoniaque.

Il existe encore une autre manière d'illustrer la périodicité de certains phénomènes physico-chimiques. Voici une expérience simple à réaliser. On prépare un mélange de 9 ml d'alcool éthylique et de 9 ml d'acide sulfurique concentré en versant très progressivement l'acide dans l'alcool tout en agitant bien et en refroidissant énergiquement. On vide ensuite ce mélange dans une coupelle en porcelaine où on a placé 5 gr d'acide benzoïque. On chauffe alors le tout de façon modérée en remuant constamment à l'aide d'un agitateur en verre. Quand la totalité de l'acide benzoïque a disparu et que le liquide est devenu légèrement brun, on cesse de chauffer et on laisse refroidir lentement à l'abri des vibrations et des poussières. Au début, la coupelle dégagera probablement des vapeurs blanches ; mais ces dernières cesseront assez rapidement. Par la suite, lorsque le contenu de la coupelle sera cristallisé, il répandra une très agréable odeur. En observant de près la coupelle on pourra constater que la cristallisation s'est faite selon des « ondes concentriques » en partant du centre —un peu comme les ronds dans un tronc d'arbre— et que tout au long de ces cercles la matière est également arrangée de manière périodique (voir illustration 42).


Illustration 42

2.3.2. OSMOSE ET TENSION SUPERFICIELLE

Le moment est venu de dire quelques mots au sujet de l'osmose. Il est aisé de montrer ce phénomène à l'aide d'un matériel simple. Il suffit d'utiliser un tissu dont les mailles sont si serrées qu'elles s'opposent dans un premier temps à laisser passer aisément de l'eau. On se munira d'un entonnoir cylindrique sur le sommet duquel on apposera le tissus humide et tendu qu'on maintiendra en place à l'aide d'un élastique. La partie cylindrique de l'entonnoir sera remplie d'eau très sucrée jusqu'à l'étranglement. Ensuite, cet entonnoir sera plongé, tête en bas, dans un bécher d'eau. A côté de cela, on fera l'expérience inverse, en remplissant la partie cylindrique d'un entonnoir avec de l'eau et en plongeant ensuite l'entonnoir dans de l'eau sucrée. On constatera aisément l'élévation ou l'abaissement du liquide dans chacun des deux entonnoir, ce qui permettra de visualiser les processus osmotiques dans les plantes.

A ces expériences il faut en ajouter une autre qui concerne les tensions superficielles. Sur une surface bien horizontale, on pose une boîte de pétri d'un diamètre de 5 cm à peu près et on y place une goutte de mercure. On recouvre complètement cette dernière d'une couche d'acide nitrique dilué (entre 1/8 et 1/10e). Enfin, on laisse tomber dans le liquide un peu de bichromate de potassium, si possible sous forme d'un gros cristal unique. Il se forme de l'acide chromique qui, en diffusant dans le liquide, créera des modifications de la tension superficielle au contact de la goutte de Hg. On verra alors cette dernière se déformer et lancer des pseudopodes un peu à la manière dont se déplace une amibe. Raison pour laquelle on a appelé jadis cette expérience « l'amibe mercurielle ».

2.3.3. LES JARDINS MINERAUX

Ce que l'on a parfois appelé les « jardins minéraux » fut le résultat le plus aisément reproductible d'un ensemble d'expériences popularisées jadis par le biologiste français Stephane Leduc (1853 - 1939). Contrairement à ce qui a parfois été écrit, ce dernier ne chercha jamais à créer artificiellement la vie, mais bien à comprendre les lois physico-chimiques qui pouvaient régir la naissance et la croissance des êtres vivants. Au fil d'un grand nombre d'expériences physico-chimiques essentiellement fondées sur les lois de l'osmose, Leduc mit au point toute une série de méthodes qui permettaient d'obtenir des croissances minérales dont les formes extérieures rappelaient toutes sortes de végétaux ou de petits animaux, voire même des phénomènes de mitose.

L'ensemble des procédés auxquels Leduc eut recours est aisé à résumer. Il s'agissait généralement de produire des précipités qui se développaient par bourgeonnements successifs dans un milieu particulier. En faisant varier certains facteurs comme par exemple la densité du milieu, Leduc parvint à modifier profondément la forme de ces croissances osmotiques.

Voici quelques exemples de ces croissances chimiques aisément réalisables avec peu de moyens...

On utilise au départ une solution de silicate de sodium qu'on dilue à différents degrés et qu'on verse dans des récipients allongés semblables à des éprouvettes assez larges ou des béchers de forme haute. Dans ceux-ci, on laisse tomber d'assez gros cristaux de sels divers comme par exemple du sulfate de cuivre, du ferrocyanure de potassium, du sulfate de nickel, du sulfate de fer (II), du chlorure de cobalt, du chlorure de manganèse, du permanganate de potassium ou du chlorure de fer (III). Les cristaux doivent être assez gros pour pouvoir tomber aisément au fond du flacon et non rester en surface du liquide. Leduc enrobait parfois ses cristaux légèrement humidifiés de sucre en poudre, afin qu'ils atteignent le fond des vases sans encore avoir eu le temps d'être en contact avec le liquide. Une fois en contact avec le silicate, ces cristaux se couvrent d'une membrane colorée qui n'est autre qu'un précipité. Cette membrane qui a les caractéristiques d'une membrane osmotique, absorbe peu à peu l'eau dans laquelle le cristal se dissout et, de ce fait, elle enfle progressivement. Un moment donné, cette enflure provoque la déchirure de la membrane et un peu du sel dissout s'en échappe pour former une excroissance qui se retrouve aussitôt enfermée dans une nouvelle membrane osmotique, soudée à la première. Et ainsi de suite, d'excroissance en excroissance, le cristal produit une structure qui s'élance vers le haut ou s'étale (en fonction des densités différentes pouvant exister au sein du silicate). Dans la plupart des cas, cela donne des « tiges » irrégulières, mais cela peut également donner des sortes de coquilles planes. Chaque cristal donne un type précis d'excroissances colorées et si l'on a mélangé plusieurs cristaux différents dans le même flacon ont obtient donc des tiges de couleurs différentes, l'ensemble pouvant ressembler à un jardin ou une forêt minérale. Une autre manière de procéder consiste

à faire entrer en contact des sels dont un est en quelque sorte protégé par une « coque » sirupeuse. On fait par exemple un sirop de sucre auquel on incorpore un peu de ferrocyanure de potassium et on laisse tomber quelques gouttes de ce sirop dans une solution de sulfate de cuivre.

Pour donner de bons et beaux résultats, les expériences de Leduc demandent un certain doigté et un nombre assez important d'essais divers pour lesquels on fait varier, entre autres choses, le degré de concentration du silicate. Il faut donc du temps et de la patience pour bien maîtriser les conditions expérimentales nécessaires à l'obtention de belles croissances osmotiques.

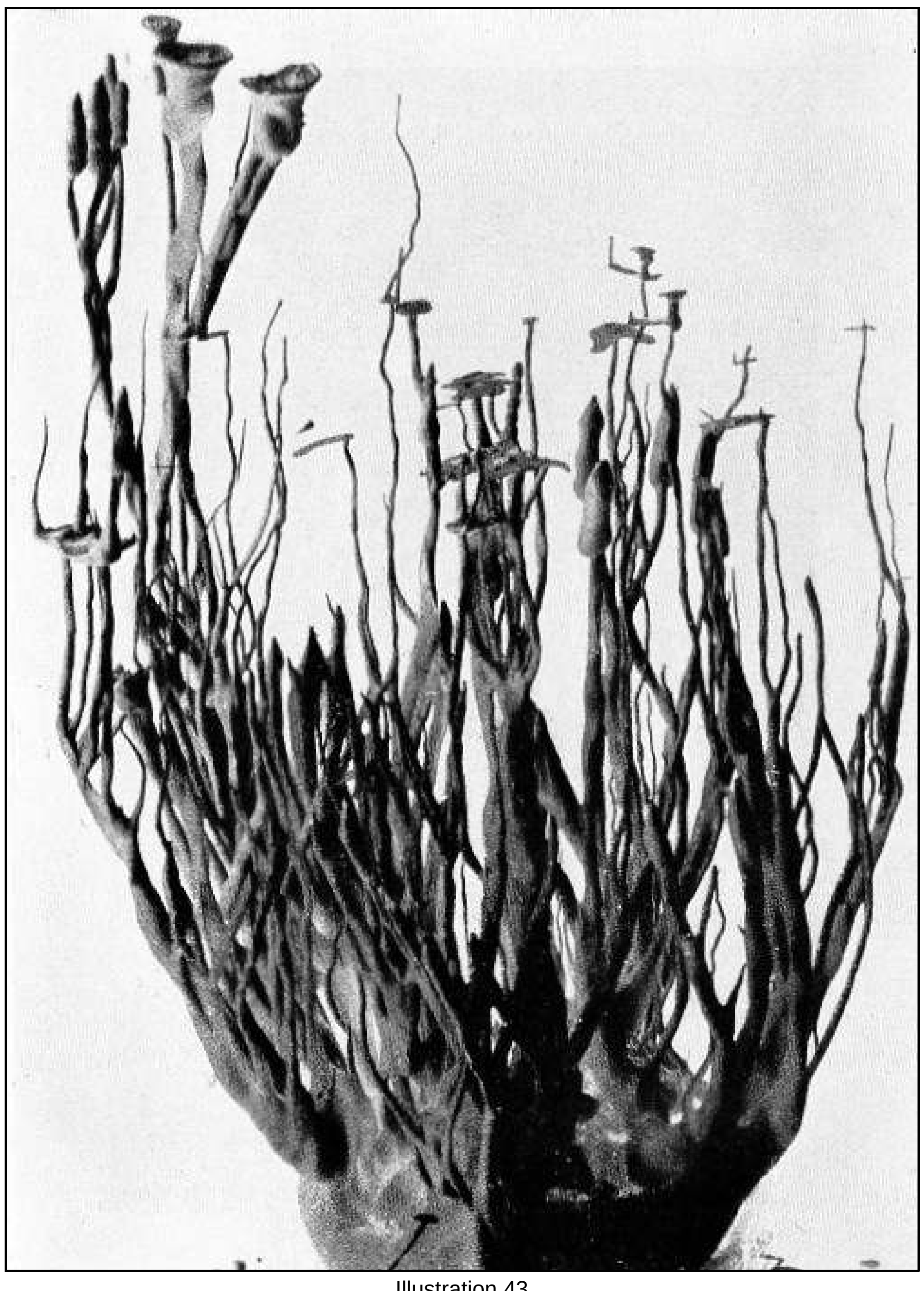


Illustration 43
Une des nombreuses croissances osmotiques obtenues par Stephane Leduc
Tiré de son livre *La Biologie Synthétique*, Paris, Poinat, 1912

3. LES INDICATEURS COLORES ET LES REACTIFS

3.1. LES INDICATEURS COLORES

Certaines substances qu'on nomme souvent « réactifs colorés » mais qu'il vaut mieux appeler « indicateurs colorés » changent de couleur en fonction du PH (degré acide ou basique) des liquides avec lesquels on les mélange. On dit qu'il y a *virage* de la couleur. Certaines de ces substances sont disponibles depuis très longtemps sous forme de « papiers réactifs » secs, comme la phénolphtaléine ou le tournesol. Cependant, l'industrie chimique a mis au point depuis un bon nombre d'années déjà des tigettes plastifiées comportant plusieurs zones de colorations distinctes (plusieurs substances différentes) qui offrent des mesures beaucoup plus précises que les papiers indicateurs du passé.

Voici quelques exemples d'indicateurs colorés utilisables quant à eux en solution :

Le jus de choux rouge - Beaucoup de professeurs de chimie ou d'amateurs peuvent utiliser, en lieu et place de la teinture ou du papier de tournesol, du jus de choux rouge obtenu en faisant cuire des lamelles de choux dans de l'eau et en filtrant ensuite le liquide mauve obtenu. On peut également obtenir une teinture de choux rouge en écrasant les lamelles de choux dans de l'alcool. Dans les deux cas ce liquide ne peut être conservé longtemps, ce qui en fait un réactif coloré très bon marché mais bien peu pratique en fin de compte sur le long terme. Il est cependant très démonstratif et permet, d'un point de vue pédagogique, de jeter un pont entre la chimie et l'art culinaire (ajout de vinaigre ou de bicarbonate de soude pour modifier la teinte du choux).

Le jus de baies de troène - Dans un mortier en porcelaine, on écrase quelques baies de troène, on ajoute un peu d'eau et on recueille le jus rouge-mauve filtré. Quelques gouttes de ce jus dans un acide donnent une coloration rouge-rosée. En revanche, dans un alcali fort comme NaOH, on obtient une couleur verte qui devient jaune après quelques minutes. Tout comme le jus de choux rouge, le jus de baie de troène ne peut être conservé.

Le sirop de violette - Cet indicateur coloré bon marché, agissant un peu comme le tournesol et le choux rouge, n'est plus guère utilisé de nos jours. Ce sirop (donc forcément sucré) qui se conserve très bien, se trouve tout préparé dans le commerce. Il est violet, devient rouge avec les acides et vert avec les alcalis. Il convient de le diluer quelque peu dans de l'eau distillée avant l'emploi.

La phénolphtaléine - La solution alcoolique de phénolphtaleine est un indicateurs colorés fort employé dans les laboratoires. Ce produit étant relativement coûteux à l'achat, je conseille d'en acheter plutôt une solution alcoolique, laquelle, à raison de quelques gouttes de temps à autre, durera très longtemps. Sinon, le mieux est d'en dissoudre 1gr dans 3L d'alcool éthylique dénaturé. Une expérience édifiante et peu connue peut être réalisée avec cet indicateur : on verse de l'acide carbonique (eau pétillante) dans une solution basique teintée de phénolphtaléine. La décoloration se produit alors graduellement.

Le méthylorange ou hélianthine - C'est également un indicateur coloré très répandu. Il a l'avantage, par rapport à la phénolphtaléine, de pouvoir être utilisé en solution aqueuse, laquelle se prépare à raison de 0,3gr de substance par litre d'eau chaude.

Le bleu de bromothymol - Appelé bleu parce qu'il prend cette couleur en milieu basique. Sinon, préparé comme suit, il est rouge : dans 100 ml d'éthanol à 95° on ajoute 0,2 gr de bromothymol, puis 400 ml d'eau et on chauffe jusqu'à 45-50° avant de mettre en flacon.

Mes lecteurs pourront trouver, sur internet, des fiches montrant les différentes zones de virage de toutes sortes d'indicateurs colorés. Ils pourront donc les imprimer et les afficher dans leur laboratoire ou même les coller sur les étiquette des flacons contenant les indicateurs colorés correspondants.

3.2. LES REACTIFS SPECIFIQUES

D'autres substances, auxquelles on applique plus correctement le terme « réactif » permettent d'identifier une substance ou un de ses composants en fonction de la couleur que peut prendre la solution ou le précipité obtenu. On peut dire par exemple que le nitrate d'argent en solution est le réactif des chlorures parce qu'au contact d'un chlorure en solution il donne un précipité blanc qui, à la lumière, passe rapidement au bleu puis au mauve et ensuite parfois même au noir, selon le degré de concentration des agents en présence.

Voici une série d'exemples de réactifs spécifiques divers...

REACTIF DE L'AMMONIAQUE ET DES SELS D'AMMONIUM (REACTIF DE NESSLER) - Pour préparer +/- 300 ml de ce réactif, il faut procéder comme suit :
1°) Préparer séparément 3,4 gr de $HgCl_2$ et 9 gr de KI.
2°) Préparer une centaine de ml d'une solution de NaOH de 1,33 de densité.
3°) Dans une éprouvette graduée de 100 ml fermant bien, on place le $HgCl_2$ et le KI et on ajoute progressivement de l'eau jusqu'à atteindre 100 ml. Au début, le liquide se colore en jaune et il se forme un précipité rouge brique qui, peu à peu, se dissout pour ne laisser qu'une liqueur jaune or. On transvase alors dans un flacon en PVC et l'on ajoute encore 150 ml d'eau afin d'obtenir ainsi 250 ml de liquide. Enfin, on ajoute 75 ml de la lessive de soude et on laisse reposer en ne vissant pas complètement le bouchon sur le flacon dans les premiers jours. A la longue, le réactif laisse toujours déposer une couche rougeâtre. Conservé dans un flacon PVC, il ternit ce dernier mais ne présente pas d'autre inconvénient. Ce réactif produit un précipité aisément identifiable lorsqu'il est versé dans la solution d'un sel d'ammonium.

REACTIFS DU CHLORE ET DU BROME - Mélanger 1 ml d'aniline + 40 ml d'eau ou bien mélanger 8 gr de phénol + 1 ml d'aniline + 200 ml d'eau à 60-70°.
Ces deux réactifs doivent être conservés dans des flacons bruns, le premier étant mélangé avant l'emploi. Ils réagissent tous deux de la même manière. Avec le brome ils donnent un précipité blanc et avec le chlore un précipité rouge brun. En dépit des précautions prises, ces deux réactifs ne se conservent pas à long terme.

REACTIF DES SELS FERRIQUES - Le sulfocyanure de Na que l'on trouve dans le commerce est le réactif des sels ferriques.
- Dans une sol de chlorure ferrique, qq gouttes de sulfocyanure –> liquide rouge rubis.
- Dans ce liquide, on ajoute ammoniaque –> précipité rouge de cyanure de Fe.
- Dans le même liquide, on ajoute HNO_3 qu'on chauffe légèrement –> liquide de couleur dorée.

REACTIF DES SELS DE CALCIUM - L'oxalate d'ammonium est le réactif idéal des sels de calcium. Il est aisé d'en préparer une solution adéquate. On commence par préparer une solution d'acide oxalique. On la sépare en deux parties, l'une contenant 95% de la solution et l'autre, le reste. On neutralise la plus grande partie par l'ammoniaque de manière à ramener à un PH de 7 (neutralité de la solution) et on ajoute ensuite le reste de la solution non neutralisée afin que l'ensemble soit légèrement acide. Tel quel, le réactif est prêt. Versé dans une solution d'un sel de calcium il donne un précipité blanc.

REACTIF DES PHOSPHATES - Le molybdate d'ammonium est souvent signalé comme réactif des phosphates, mais il est coûteux et d'un emploi peu aisé me semble-t-il. En revanche, la « liqueur magnésienne » est quant à elle d'une remarquable efficacité et très bon marché. Il existe deux manières

de la préparer :
1°) on dissout 16 gr de chlorure de magnésium et 20 gr de chlorure d’ammonium dans 160 ml d’eau. Ensuite, on ajoute à ce liquide 80 ml d’ammoniaque en solution concentrée.
2°) on mélange 15 gr de chlorure d'ammonium à 13 gr de chlorure de magnésium. On complète par 200 ml d'eau et quelques gouttes d'ammoniaque afin que l'ensemble soit basique.
La liqueur magnésienne produit un fort précipité blanc de phosphate ammoniaco-magnésien avec les phosphates. Un précipité identique peut cependant survenir avec des orthoarséniates ; mais ces derniers produisent un précipité rouge avec le nitrate d’argent tandis que les phosphates en produisent un blanc. Les deux tests doivent donc toujours être effectués successivement pour acquérir une certitude. Il est en outre utile de savoir que les phosphates alcalins produisent également un précipité blanc avec le chlorure de baryum en solution aqueuse.

REACTIF DES CARBONATES - Quelques gouttes de HCl produisent un dégagement important de CO_2, surtout sur les substances solides.

REACTIF DES NITRATES ET DES NITRITES - Dissoudre 3 gr de phénol dans 20 ml de H_2SO_4 concentré.

REACTIF DES FORMIATES ALCALINS ET DE L’ACIDE FORMIQUE - Dans un flacon, on mélange 20 à 25 ml d'acide nitrique concentré avec 2 ou 3 gouttes d'une solution concentrée de bichromate de potassium ou sodium.
Si dans ce liquide on verse quelques gouttes d'acide formique ou une petite spatulée d'un formiate alcalin et qu’on agite, après quelques minutes la couleur passe progressivement de l’orange au bleu par formation d'un nitrate de chrome. Seuls les dérivés d'acide formique ou l'acide lui-même provoquent cette réaction.

REACTIF DES PHENOLS - Verser 0,5 ml de formol dans 25 ml de H_2SO_4 concentré. Deux gouttes de ce réactif donnent des traces rouges et blanches dans un phénol.

REACTIF DES ALDEHYDES - Préparer une solution aqueuse neutre de fuschine dont la couleur oscillera entre le rose et le fuschia. La décolorer complètement à l’aide d’acide sulfureux ajouté goutte à goutte. Lorsque la décoloration est complète, un aldéhyde (comme le formol) produira dedans une coloration fuschia à violette. C’est là le réactif ou la réaction dite de (Hugo) Schiff (1834 - 1915).

REACTIF DU GLUCOSE (LIQUEUR DE FEHLING) - Bien connu des chimistes et des biologistes, le réactif mis au point par Hermann von Fehling (1812 - 1885) est assez facile à préparer alors qu’il est vendu à prix élevé dans le commerce spécialisé. Dans un flacon A on fait dissoudre 7 gr de sulfate de cuivre dans 100 ml d’eau distillée. Dans un flacon B, identique au précédant, on fait dissoudre 10 gr de NaOH + 6 gr de tartrate sodico-potassique (sel de Seignette) dans 100 ml d’eau. Les deux solutions doivent être conservées séparément, jusqu’au moment de leur emploi, de préférence dans des flacons en PVC car à la longue la solution alcaline attaquerait le verre. Au moment de l’emploi, il convient de mélanger une même quantité des deux liquides afin d’opérer, à chaud, l’identification du glucose par l’apparition d’un précipité rouge.
Certains auteurs on proposé d’autres formules qui ne nécessitent pas de conserver le réactif dans deux flacons différents avant de les mélanger au dernier moment. En voici une : faire dissoudre 50 gr d’acide tartrique et 40 gr de carbonate de sodium dans 300 ml d’eau puis faire bouillir. Ajouter ensuite 50 gr de sulfate de cuivre et 40 gr d’hydroxyde de potassium. Refaire bouillir puis étendre d’eau jusqu’à obtenir 1 litre.

REACTIF DE L’IODE - L’empois d’amidon est le réactif par excellence de l’iode. Pour l’obtenir, on fait chauffer de l’eau distillée dans laquelle on a dilué de l’amidon. Le liquide est ensuite filtré et laissé à refroidir. L’empois d’amidon ne se conserve pas et il vaut donc mieux le préparer 24h à l’avance au maximum. Il provoque une coloration mauve à noire selon la quantité d’iode présente. Cette coloration disparaît à chaud et réapparaît par le refroidissement.

DIFFERENCIATION ENTRE SULFATES ET SULFITES - La solution de chlorure de baryum est le réactif habituel des sulfates. Mais elle forme le même précipité blanc dans les sulfites. Afin de différencier sulfites et sulfates il suffit d’ajouter un peu d'acide chlorhydrique sur le précipité formé. S’il se dissout, c’est qu’on est en présence d’un sulfite. S’il ne se modifie pas, c’est que la solution primitive était un sulfate.

3.3. REACTIFS POLYVALENTS

D’autres réactifs sont moins spécifiques que les précédents car ils permettent d’identifier plusieurs substances ou composants divers. Cette polyvalence est parfois bien utile. Voici quelques exemples...

HYPOBROMITE DE SODIUM - Ce sel particulier a des emplois divers dont celui de réactif sensible à l’urée, l’ammoniaque, l’eau oxygénée et l’aniline. Son mode de préparation est indiqué au chapitre 5.

PAPIER SEC AU CURCUMA - Dans la pratique, on extrait le principe actif du curcuma par l’alcool puis on verse cette solution sur du papier filtre et on laisse sécher car les réactions qui vont être signalées ne se produisent qu’à sec et non avec le curcuma en solution alcoolique.
Le papier sec au curcuma devient brun au contact des solutions alcalines.
Si ce papier est passé au-dessus de NH_4OH, il devient également brun mais redevient jaune à mesure que NH_3 se dissipe. Si, sur le papier encore brun, on verse une goutte de solution NaOH, la tache brune devient bleue. Idem avec une goutte de NH_4OH qu'on laisse sécher/évaporer.
Si on verse quelques gouttes de solution alcoolique d’acide borique sur un papier sec au curcuma et qu’on laisse sécher, on obtient une coloration rouge. Une coloration brun-rouge apparaît dans les mêmes conditions avec le chlorure ferrique.

INFUSION DE BOIS DE CAMPECHE - Ce réactif coloré fournit de précieuses informations sur les constituants métalliques de toute une série de sels. Il s’avère donc très utile bien qu’il soit aujourd’hui ignoré de la plupart des laboratoires amateurs et scolaires. En faisant infuser du bois de campêche dans de l’eau bouillante, on peut obtenir une liqueur colorée en rouge foncé dont le constituant qui nous intéresse est l'hématoxyline. Ce constituant peut être obtenu plus pur en épuisant du bois de campêche par de l'alcool éthylique chaud. Dans les deux cas on obtient un liquide rouge qui change de couleur en présence de certains sels métalliques sans pour autant former des précipités.
Exemples :
Potassium –> coloration lilas.
Mercure (II) –> coloration jaune or.
Cobalt –> coloration orange.
Nickel –> coloration orange.
Cuivre -> coloration noire.
Etain –> coloration lilas-rouge.
Cadmium –> coloration bleu indigo.
Zinc –> coloration orange.
D’autres réactions du genre méritent encore d’être signalées avec la solution alcoolique diluée dans l’eau:
Ammoniaque (et non l’ammonium) -> magnifique couleur mauve/rouge.
HCl –> coloration rouge.
H_2SO_4 étendu –> orange qui devient plus jaune à mesure qu’on ajoute de l’eau.
HNO_3 -> la matière colorante est peu à peu décomposée. Cette réaction s’emballe, avec production de NO_2 lorsque l’on a utilisé la solution alcoolique. Dans ce cas, ne jamais utiliser HNO_3 fumant car la réaction serait dangereuse.
Eau de baryte –> précipité qui finit par devenir violet au contact de l’air. Si les solutions sont privées d’air par ébullition préalable, le précipité est blanc et se colore ensuite rapidement en bleu.
Eau de chaux ou toute eau calcaire : coloration mauve.
Acétate de plomb -> précipité bleu (le précipité serait blanc si les solutions étaient privées d’air par ébullition préalable).
Si la solution d’hématoxyline dans l’alcool est diluée dans l’eau et qu’on y ajoute de l’éther, ce dernier, qui reste en couche par-dessus le liquide, se colore peu à peu en jaune.

FERROCYANURE DE POTASSIUM - Une solution aqueuse de ce sel produit des précipités colorés au contact de sels métalliques divers. Exemples de précipités :
BLANC : Plomb, Etain, Zinc, Cuivre (II), Cadmium, Antimoine.
BLANC GELATINEUX : Mercure.
BLANC devenant rosé : Manganèse.
VERT pomme : Nickel.
VERT chlorophylle : Cobalt.
VERT grisâtre : Chrome.
VERT foncé : Molybdène.
BLEU foncé : Fer (III).
ROUGE brun : Cuivre (I).

ACIDE (PYRO)GALLIQUE - Cet acide, en solution, donne quelques précipités qui permettent d'identifier aisément quelques sels :
avec sulfate ferreux –> précipité bleu.
avec chlorure fer III –> précipité rouge rubis ou rouge brun.
avec cyanure de Na -> devient rouge puis s'éclaircit. Agiter : le rouge reparaît.

SULFOCARBONATE D'AMMONIUM - Les beaux cristaux jaunes de sulfocarbonate d'ammonium ne se conservent pas à l'air libre et leur solution aqueuse ne se conserve pas davantage. Il faut donc préparer ces cristaux (voir chapitre 5), les conserver dans l'éther, et ne les solubiliser dans l'eau qu'immédiatement avant leur usage. Ils donnent avec les sels métalliques de nombreuses réactions typiques qui varient cependant parfois nettement en fonction des concentrations.
avec les sels d'argent -> précipité jaune devenant rapidement brun puis grisâtre.
avec les sels de cobalt -> précipité rose, rouge ou noir selon concentration.
avec les sels de cuivre (II) -> précipité vert caca d'oie à brun.
avec les sels de fer (II) ou (III) -> précipité fin noir d'encre.
avec les sels de manganèse -> coloration jaune à vert.
avec les sels de mercure (II) -> précipité blanc cassé grumeleux pouvant tirer sur le jaune.
avec les sels de nickel -> précipité vert caca d'oie.
avec les sels de plomb -> précipité jaune-brun à rougeâtre.
avec les sels de zinc -> précipité blanc très fin.
avec les sels de magnésium ou de chrome -> néant.

HYPOSULFITE (THIOSULFATE) DE SODIUM - La solution aqueuse de thiosulfate (hyposulfite) de sodium donne lieu à de nombreuses réactions qui peuvent servir, dans certains cas, de réactif par rapport à des sels minéraux.
- avec le sulfate de cuivre : la solution bleue passe au vert puis, chauffée, noircit rapidement.
- avec le chlorure de manganèse : rien à froid mais en chauffant on produit un léger trouble blanchâtre.
- avec l'acétate de plomb : précipité blanc qui noircit lentement, même s'il est chauffé.
- avec le chlorure mercurique : précipité blanc-jaune qui noircit rapidement à chaud.
- avec le chlorure ferrique : précipité qui paraît noir mais qui est rouge par transparence ; chauffé il s'éclaircit en jaune sale puis laisse déposer une matière solide rouge.
- avec le sulfate d'antimoine en solution sulfurique : la solution devient laiteuse et jaunâtre après quelques instants (il faut parfois donner un coup de chaleur) ; si on chauffe, elle devient rouge-orange en laissant déposer des particules noires.
- avec le trichlorure d'antimoine en solution chlorhydrique : rien à froid mais à chaud la solution se trouble et laisse déposer du soufre.
- avec le chlorure de cobalt : rien à froid, mais la couleur devient plus foncée à chaud et laisse échapper une odeur de soufre.
- avec le sulfate de nickel : rien à froid, mais chauffée la solution devient plus claire et laisse des traces noires de sulfure.

REACTIF AU MERCURISULFOCYANURE D'AMMONIUM - On le prépare en mélangeant 3gr de chlorure mercurique à 3,5 gr de sulfocyanure d'ammonium qu'on fait dissoudre dans 100 ml d'eau.
- Avec un sel de zinc la solution forme un précipité blanc de mercurisulfocyanure de zinc.
- Avec un sel de zinc dans lequel on a mis une trace de cobalt, il se forme un très beau précipité bleu.
- Avec un sel de zinc et une trace de cuivre, on obtient un précipité vert sur lequel surnage du brun.
- Avec un sel de cobalt il se forme lentement un précipité bleu de mercurisulfocyanure de Co.

REACTIF A LA RESORCINE - Ce procédé peu connu d'identification des ions Zinc, Nickel et Cadmium fut signalé pour la première fois en juin 1909 dans les *Annales de Chimie Analytique* et semble fonctionner au mieux avec l'ion cadmium. Curieusement, l'auteur qui exposa ce procédé ne signala pas qu'il permettait également d'identifier l'ion cuivre II. En voici le principe : on commence par verser lentement de l'ammoniaque dans la solution du sel à identifier jusqu'à ce que le précipité se dissolve dans un excès de réactif. Cela fait, on ajoute un peu d'une solution de résorcine dans l'alcool. En l'espace d'un bon quart d'heure la solution jusque-là incolore vire au vert puis au bleu. Le virage est plus lent si on utilise une solution de résorcine dans l'éther.

Il est bien évident que toutes les réactions signalées ci-dessus constituent déjà, pour le chimiste amateur, un nombre important de belles expériences simples à réaliser et sans aucun danger.

4. LA PREPARATION ET L'USAGE DES GAZ

4.1. APPAREILS CONTINUS

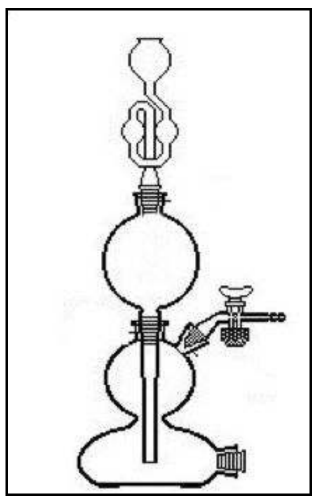


Illustration 44

Beaucoup d'appareils servant à produire à volonté et immédiatement différents gaz ont été décrits dans la littérature spécialisée où ils ont été définis comme « appareils continus ». Tous sont basés sur le même principe très simple : en fermant le robinet par où le gaz s'échappe de l'appareil, la pression désormais engendrée dans celui-ci par le dégagement de ce gaz repousse un liquide qui était en contact avec un solide et la réaction productrice de gaz cesse. Elle reprendra aussitôt que le robinet sera à nouveau ouvert. Le plus célèbre de ces appareils est celui qui fut inventé par le pharmacien Kipp (1808 - 1864) et qui porte son nom (voir illustration 44). Dans sa version la plus aboutie, cette invention se présente sous la forme de trois boules en verre superposées, celle du dessus étant reliée à celle tout en bas par un long tube traversant de part en part la boule centrale. C'est dans cette boule centrale que se trouve le solide. Lorsque le robinet de cette boule est ouvert, le gaz qui s'échappe d'elle permet au liquide de monter dans celle-ci et d'entrer en contact avec le solide. Du gaz nouveau est alors produit et son débit peut être réglé en continu par le degré d'ouverture du robinet. Lorsque ce dernier est refermé, la pression créée dans la boule centrale par le gaz qui continue d'y être produit repousse le liquide dans la boule inférieure et, de là, dans la boule tout en haut, ce qui provoque l'arrêt assez rapide de la réaction. L'appareil est généralement surmonté d'un tube de sûreté qui a comme fonction principale d'isoler le liquide de l'air atmosphérique et de permettre de constater s'il y a pression ou dépression dans l'appareil des suites de la production du gaz ou des fluctuations de la température extérieure.

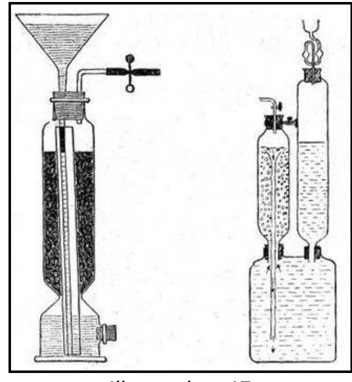


Illustration 45

L'imagination des chimistes semble n'avoir pas eu de bornes quand il s'est agi de concevoir des appareils permettant d'obtenir, aisément et immédiatement, des gaz divers, comme le permet le kipp. C'est pourquoi bien d'autres montages furent proposés. Le chimiste Chaplet en a signalé deux (voir illustration 45) qui reposent sur les mêmes principes que l'appareil de Kipp. Celui de gauche a cependant un gros défaut : un tel entonnoir, ouvert à l'air libre, n'est guère indiqué. Et si on le remplaçait par un entonnoir cylindrique fermé par un tube de sûreté, l'appareil qui n'est déjà pas très stable au départ le serait moins encore. L'autre appareil, à droite, monté au départ d'un simple flacon de type woulff, est nettement plus ingénieux et d'une grande stabilité. Néanmoins, il en existe un autre, encore meilleur compte tenu de sa simplicité et dont l'invention fut attribué au chimiste Henri Sainte-Claire Deville (1818 - 1881). Il est constitué de deux flacons à décantation de type woulff reliés entre eux par un tuyau souple et placés de telle sorte

que celui qui contient la matière solide —posée sur une couche de débris de verre ou de tessons de terre cuite— est situé à un niveau légèrement inférieur par rapport à celui qui contient le liquide (voir illustration 46). Le flacon contenant le solide est obturé à sa partie supérieure par un bouchon laissant passer un tube à robinet. Lorsque ce robinet est ouvert, une partie du liquide du flacon supérieur y monte en vertu du principe des vases communicants et la réaction entre le liquide et le solide se produit. Si on referme le robinet, la pression du gaz dans le flacon inférieur chasse le liquide qui remonte dans le flacon supérieur. Le principe de fonctionnement est donc très semblable à celui de l'appareil de Kipp, mais en moins coûteux à la fabrication. Faute de flacons semblables à ceux qu'utilisa Deville, mais en se basant sur la même idée, on peut également réaliser un appareil à gaz continu à l'aide de deux tubes ou deux ampoules fixés à des niveaux différents sur un statif ou même à des crochets muraux.

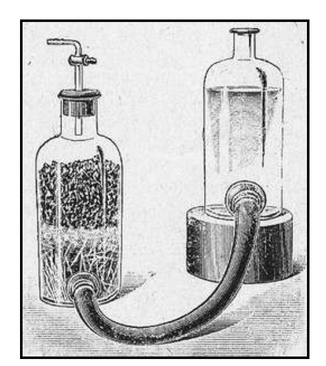


Illustration 46

L'encyclopédie chimique de Fremy et consorts signale que le chimiste Jean-Jacques Théophile Schloesing (1824 - 1919) utilisa jadis un appareil basé sur ce principe pour produire du chlore. Pour ce faire, le flacon réacteur était plongé dans un bassin d'eau très chaude et la matière solide était constituée de boules de peroxyde de manganèse sans doute obtenues par compression. Peu commode pour un usage répété et, donc, à éviter.

Une dernière possibilité assez simple existe : dans un flacon haut à col assez large, on fixe une grande éprouvette percée d'un trou à sa base ou tout autre tube du genre (voir illustration 47). Le solide est placé dans ce tube qui est ensuite fermé par un bouchon percé d'un trou central d'où sortira un robinet. Là encore, il suffira d'ouvrir le robinet pour que le liquide contenu dans le vase principal monte dans l'éprouvette/tube et de refermer le même robinet pour l'en chasser. Si la fixation de l'éprouvette/tube est assurées par un bouchon, il faut évidemment prévoir dans ce dernier un trou supplémentaire afin de permettre les échanges atmosphériques avec l'extérieur du fait des changements de pression dans le vase principal. Plus large sera la base du flacon principal, plus l'appareil sera stable.

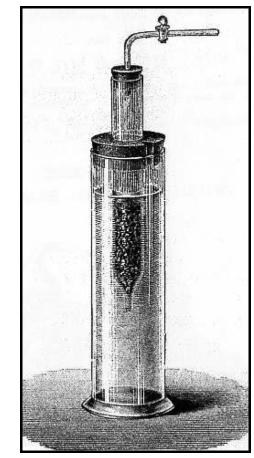


Illustration 47

Il est étonnant de constater que puisque certains montages très simples fonctionnent parfaitement et pouvaient être conçus rien qu'en y réfléchissant un peu, des chimistes conçurent pourtant des appareils beaucoup plus compliqués pour remplir le même usage. Tel fut le cas, par exemple, du chimiste Brugnatelli (1761 - 1818) dont l'appareil (voir illustration 48 à gauche) qui avait enthousiasmé un certain temps le grand chimiste Carl Remigius Fresenius (1818 - 1897) fut cependant jugé finalement par ce dernier si peu pratique qu'il le modifia notablement (voir illustration 48 à droite). Pourquoi faire simple quand on peut faire compliqué ?

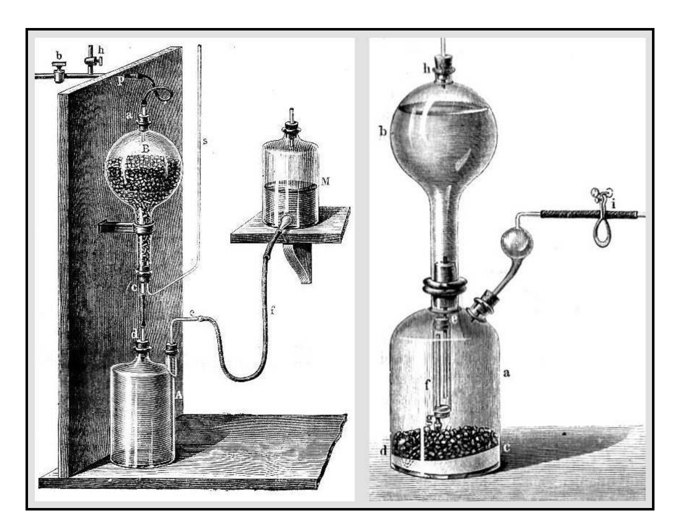


Illustration 48

Les appareils efficaces signalés ici ne peuvent fonctionner que lorsque le solide qui doit entrer en réaction avec le liquide ne se désagrège pas en petits morceaux ou en poudre. Dans la pratique courante, seuls quatre gaz peuvent donc être préparés avec ces appareils continus : H_2, H_2S, CO_2 et NO. Encore faut-il que l'appareil à NO soit tout en verre, sans bouchon en caoutchouc au niveau du robinet, car HNO_3 et NO attaquent à la longue le caoutchouc et pourraient dès lors provoquer des fuites. On ne peut produire d'acétylène avec un kipp ou d'autres appareils continus pour la simple raison que le carbure de calcium ne se maintiendrait pas dans son état originel dans une atmosphère humide. Du HCl pourrait théoriquement être produit en utilisant de gros morceaux de sel obtenus au départ d'un bloc de sel pour chevaux ; mais la pratique montre (voir plus loin) que la

réaction entre l'acide sulfurique concentré et le sel ne dure pas longtemps et n'est vraiment efficace que lorsque le sel baigne déjà légèrement dans une solution de HCl, ce qui ne serait pas réalisable dans un kipp ou ses semblables. En effet, si l'on voulait préparer un mélange de H_2SO_4 dans lequel on aurait incorporé une certaine quantité de HCl en solution, cette dernière libérerait immédiatement son gaz. Enfin, on pourrait penser qu'un kipp entièrement en verre (sans bouchons de caoutchouc) producteur de chlore pourrait être conçu en utilisant la réaction de l'acide chlorhydrique sur des pastilles de dichloroisocyanurate de sodium. Mais plusieurs choses s'opposent à cela : d'abord, les pastilles finiraient par se fragmenter et se déliter, tombant ainsi dans la boule inférieure ; mais, surtout, du chlore finirait toujours par s'échapper de l'entonnoir de sécurité et réagirait alors bien davantage autour de lui que le peu de H_2S qui s'échappe parfois de la même manière d'un kipp.

Un dispositif a été proposé jadis pour permettre d'utiliser un kipp lorsque la réaction conduisant à la formation d'un gaz résultait de la rencontre de deux liquides. Il vaut la peine d'être expliqué et critiqué car il présente un intérêt historique à la fois par son originalité et la rareté de sa description dans la littérature.

Le promoteur de cet appareil (voir illustration 49), expliquait qu'on pourrait par exemple produire grâce à lui du HCl gazeux par la réaction HCl + H_2SO_4, tous deux concentrés. Ici, la boule centrale était simplement remplie de pierre ponce, d'anneaux de verre ou de morceaux de porcelaine non réactifs. Les deux autres boules auraient contenu du HCl concentré. Le Kipp était modifié en ce sens qu'il comportait, en plus, un entonnoir à robinet *TE* qui pénétrait assez profondément dans la boule centrale par le bouchon où se fixe habituellement le robinet de dégazage. Quand le robinet *h1*de cet entonnoir était ouvert, l'acide sulfurique coulait sur la ponce humectée de HCl (ou plus bas) et du gaz HCl s'échappait par le robinet *h2* (voir plus loin le mécanisme de cette réaction). Sitôt que le robinet *h2* était fermé (de préférence en même temps ou après le robinet *h1*) le gaz qui s'échappait encore faisait remonter HCl dans la boule sommitale qui ne devait donc pas être trop remplie au départ. Un accessoire supplémentaire avait encore être joint à ce système. Il s'agissait d'une boule *E* fixée à l'entonnoir à robinet telle que décrite en plus grand sur un second schéma. Elle était remplie de mercure afin que lorsque la pression devenait trop importante dans la boule centrale du kipp par rapport au débit du gaz expulsé, ce mercure remontait dans le tube de l'entonnoir à robinet et jouait en quelque sorte le rôle d'une vanne de sécurité qui se fermerait.

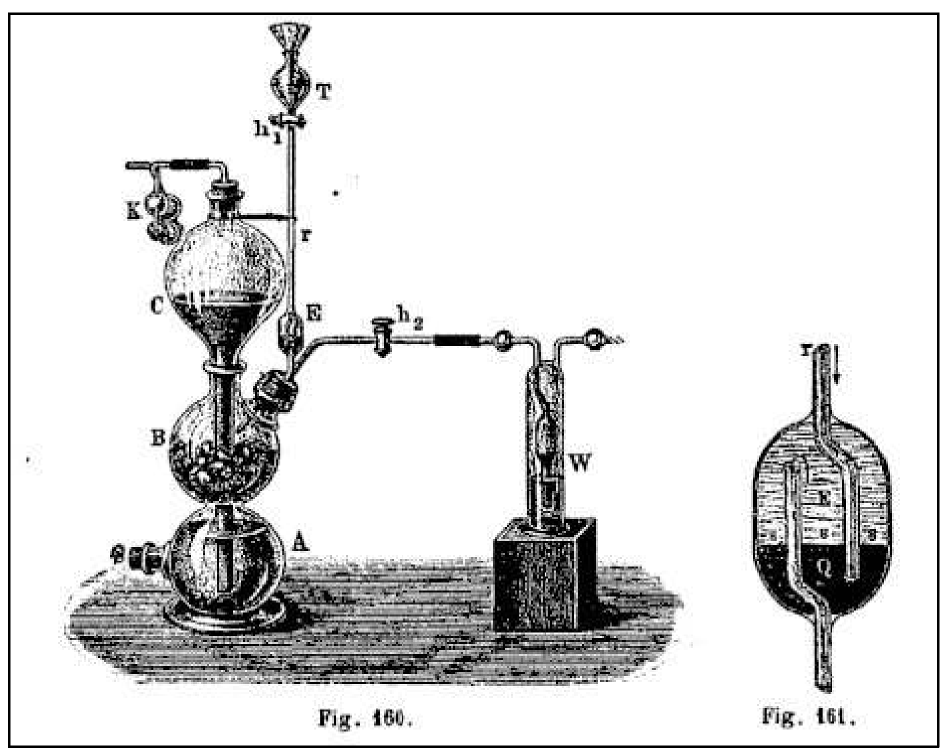


Illustration 49

Outre que chacun pourra s'étonner de la complexité de ce montage par rapport à celui, très simple qui est habituellement nécessaire pour produire du HCl gazeux (voir paragraphe 4.3) il paraît surtout très théorique puisque son auteur ne semble pas avoir songé qu'il faut impérativement empêcher

que les deux acides en question ne puisent être longtemps en contact avec l'air extérieur. En effet, l'acide sulfurique absorberait ainsi l'humidité et HCl perdrait peu à peu son gaz qui irait corroder divers appareils dans le laboratoire. Tout compte fait, cet appareil ressemble donc surtout à une vue de l'esprit d'un chimiste quelque peu rêveur ou... dérangé.

Je dois ajouter à tout ceci que les laboratoires professionnels n'utilisent plus du tout l'appareil de Kipp ou d'autres du genre, mais recourent plutôt à des bonbonnes de gaz comprimés. Cependant, comme le présent ouvrage s'adresse principalement à des chimistes amateurs, il fallait évidemment signaler l'appareil de Kipp et ses semblables.

Le moment est venu d'indiquer les différentes réactions qui permettent d'obtenir la plupart des gaz couramment utilisés pour des expériences chimiques.

Dans leur écrasante majorité, les divers auteurs ont décrit et décrivent encore plus ou moins les mêmes méthodes de préparation des gaz. Pourtant, certaines ne sont pas toujours les plus adéquates ni les moins coûteuses. Par exemple, l'oxylithe qui était d'une conservation dangereuse et qui a longtemps servi a préparer l'oxygène, se vend aujourd'hui à prix d'or alors qu'avec un peu d'ingéniosité on peut fabriquer de l'oxygène à l'aide de substances très bon marché. Mais voyons plutôt...

NOTE IMPORTANTE

A présent que l'on entre dans la partie véritablement expérimentale du présent ouvrage, les lecteurs comprendront qu'un langage moins littéraire, davantage adapté aux descriptifs des manipulations chimiques, y soit utilisé.

4.2. LES DIVERS MODES DE PREPARATION DES GAZ

OXYGENE - O_2

1°) Faire couler du $KMnO_4$ acidulé par H_2SO_4 sur du perborate de Na. C'est, de loin, la solution la moins coûteuse et la plus aisée pour préparer de l'oxygène au laboratoire.
REMARQUE : A partir du moment où le flacon commence à contenir une certaine quantité de liquide, il est utile d'utiliser un agitateur magnétique pour obtenir un dégagement complet et régulier du gaz. Cette remarque est également valable pour d'autres préparations de gaz.
2°) Faire couler une solution chaude de perborate de Na sur MnO_2. C'est également une méthode efficace de préparation de l'oxygène.
3°) Faire couler une solution chaude de perborate de sodium dans une solution aqueuse de sulfate ou de chlorure de manganèse (cette solution, coûteuse, est davantage une curiosité de laboratoire).
4°) Faire couler goutte à goutte H_2O_2 dans une solution de $KMnO_4$ acidulée par H_2SO_4
5°) Faire couler goutte à goutte H_2O_2 sur $KMnO_4$ solide (ou mélangé à très peu d'eau) ou sur PbO_2 sous très faible couche d'eau. Chaque goutte déclenchant une sorte de mini explosion, cette méthode est une curiosité de laboratoire ne convenant pas pour obtenir un dégagement régulier.
6°) Faire couler goutte à goutte H_2O_2 acidulée par HCl ou H_2SO_4 sur MnO_2. Là aussi chaque goutte déclenche une mini explosion.
7°) Faire couler goutte à goutte H_2O_2 dans de l'eau de javel ou de l'eau de chlore.
8°) Un moyen simple, original et peu connu de produire de l'oxygène est de placer des morceaux de feuille d'or dans un flacon contenant une petite quantité d'eau oxygénée. On chauffe un peu pour amorcer la réaction et l'oxygène commence à se dégager régulièrement sans qu'il soit utile de continuer à chauffer. L'or n'est pas du tout modifié par cette opération et peut donc resservir de nombreuses fois. L'or peut être remplacé par de l'argent ou du platine. Eviter d'utiliser de l'or trop divisé (en poudre) car la réaction pourrait être brutale.
ATTENTION : les réactions ci-dessus utilisant la décomposition de H_2O_2 peuvent être très violentes. Il faut toujours les réaliser en travaillant prudemment.
9°) Chauffer un mélange de H_2SO_4 (augmenté de la moitié de son volume d'eau) avec MnO_2 en poudre (récupérer le $MnSO_4$)
ATTENTION ! Il est bon de rappeler ici que LE MELANGE EAU-H_2SO_4 se fait toujours en vidant progressivement H_2SO_4 dans l'eau (tout en mélangeant constamment et en contrôlant la

température), et non de façon inverse, ce qui pourrait causer des projections d'acide et, par conséquent, de graves brûlures.
10°) Chauffer un mélange intime de chlorate de potassium + MnO_2 préalablement calciné (afin d'éviter un emballement explosif du aux matières organiques qui se trouvent parfois dans MnO_2. Ne pas utiliser un bouchon en liège pour la même raison). Vu le danger inhérent à cette préparation, classique jadis, elle doit désormais rester une curiosité de laboratoire à effectuer avec très peu de substances actives.
11°) Chauffer bichromate de potassium + H_2SO_4 en excès. Le mélange va mousser et se teindre en vert [sulfate de chrome $Cr_2 (SO_4)_3$]. Le gaz qui se dégage est de l'oxygène, mais le rendement est mauvais et le coût excessif, sans compter que le bichromate est cancérigène et doit être manipulé le moins possible en grandes quantités. Ce mode de préparation d'O_2 doit donc rester une curiosité de laboratoire.
12°) On prend une solution aqueuse à 30% de NaOH à laquelle on ajoute quelques gouttes d'une solution concentrée d'un sel de cobalt. On chauffe à 30° et on retire de la source de chaleur. On fait arriver un courant modéré de Cl_2. Le cobalt précipité noircit. Puis survient une effervescence avec augmentation de température en même temps que de l'oxygène se dégage. Il s'agit là encore plutôt d'une curiosité de laboratoire que d'un mode efficace et sans risque de préparation d'O_2
13°) On fait chauffer de l'eau de javel jusqu'à début d'ébullition. On laisse alors tomber lentement dans le liquide une solution de sulfate de nickel. Un précipité noir se forme tandis que le liquide mousse beaucoup et dégage de l'oxygène. Attention à l'emballement de la réaction. Le dégagement d'oxygène sera faible et peu observable si la solution de sulfate de Ni n'est pas concentrée. C'est un procédé coûteux.
14°) On fait chauffer de l'eau de javel dans laquelle on a placé une pointe de couteau de cristaux de chlorure de cobalt. Le liquide, noir, est chauffé lentement. Il commence ensuite à mousser abondamment et dégage de l'oxygène. Ce procédé n'est qu'une curiosité de laboratoire. En effet, bien qu'il soit peu coûteux, il n'est guère pratique puisque beaucoup de vapeur d'eau se dégage rapidement du fait de la température proche ou égale à l'ébullition du liquide.

REMARQUE IMPORTANTE : On dessèche toujours O_2 avec H_2SO_4, $CaCl_2$ ou NaOH.

HYDROGENE - H_2

1°) Faire réagir HCl dilué sur Zn ou Fe. C'est de loin la méthode la plus pratique et la moins coûteuse.
2°) Faire réagir H_2SO_4 dilué sur Zn ou Fe.
Si Zn est trop pur, la réaction ne marche pas. Il suffit alors de toucher le zinc avec un fil de platine ou de cuivre ou d'ajouter qq gouttes de $CuSO_4$ pour créer un couple voltaïque. Dans la pratique, cette méthode est déconseillée pour la production en continu d'importantes quantités de H_2. En effet, le sulfate de zinc est bien moins soluble que le chlorure de zinc et il a donc tendance à se déposer sur la surface du métal, faisant ainsi barrière à l'action de l'acide.
3°) Faire réagir HCl moyennement dilué sur Al. Attention : la réaction a tendance à s'emballer et ne convient donc pas pour obtenir un dégagement régulier. Cela doit donc rester une curiosité de laboratoire.
4°) Faire réagir une solution concentrée de NaOH sur Al. Cette réaction produit un fort échauffement et a également une tendance à l'emballement. Elle n'est donc pas à conseiller car fort irrégulière.
5°) Faire réagir 20 gr de limaille de Zn additionnés de qq gr de fer sur une solution à 10% de NaOH qu'on fait chauffer jusqu'à douce ébullition. Le dégagement d'hydrogène est plus pur que par les méthodes préalables, mais le gaz est saturé de vapeur d'eau qu'il faut nécessairement éliminer par un « piège à froid ». En ce qui concerne les amateurs ou l'enseignement, cette méthode reste donc également une curiosité de laboratoire.

REMARQUE IMPORTANTE : Toujours dessécher l'hydrogène avec H_2SO_4, $CaCl_2$ ou CaO et le laver à l'eau. L'hydrogène fabriqué au départ du zinc contient souvent des composés arséniés, sulfurés et phosphorés. Le célèbre chimiste Dumas le purifiait en le faisant passer successivement dans des solutions de sels de plomb, mercure et argent puis dans de l'acide sulfurique concentré qui retenait la vapeur d'eau et les carbures d'hydrogène. Dans une école et chez l'amateur, ces précautions ne sont guère nécessaires. Mais si l'on veut néanmoins disposer d'un hydrogène exempt des composés arséniés, il suffit de le faire passer dans deux solutions de $KMnO_4$, l'une acide et l'autre basique.

CHLORURE D'HYDROGENE OU ACIDE CHLORHYDRIQUE - HCl

1°) Faire tomber H_2SO_4 sur du sel de cuisine (NaCl). Afin d'éviter qu'il se forme une croûte compacte que l'acide n'attaquera plus, il vaut mieux utiliser du gros sel plutôt que du sel fin et humecter celui-ci avec du

HCl. C’est, de loin, la meilleure méthode. Dans les laboratoires, la réaction se fait habituellement à froid ; mais dans l’industrie, on obtient de meilleurs rendement à chaud au-delà de 100°.
2°) Assez semblable au précédent, un autre processus fait intervenir du chlorure d’ammonium en lieu et place du gros sel. Ce système étant nettement plus coûteux, on doit le considérer comme une curiosité de laboratoire ou un moyen d’obtenir très pur le chlorure d’hydrogène.
3°) Faire tomber H_2SO_4 dans HCl concentré. Comme H_2SO_4 ne dissout pas HCl, ce dernier se dégage.
4°) Faire tomber H_2SO_4 sur du NaCl noyé de HCl concentré. Il s’agit là d’une combinaison de deux méthodes précédentes.
5°) On signale parfois qu’un mode simple de préparation de HCl consiste à faire chauffer une solution aqueuse concentrée de cet acide. Mais on obtient vite un gaz saturé de vapeur d’eau que seul un montage complexe comportant entre autres choses un piège à froid peut alors dessécher. Ce procédé n’est donc pas à conseiller.

REMARQUE IMPORTANTE : Toujours dessécher avec H_2SO_4 et ne jamais tenter de laver.

CHLORE - Cl_2

1°) Faire couler HCl sur $KMnO_4$ solide. C’est resté, longtemps, le moyen le plus simple pour obtenir un chlore pur à peu de frais.
2°) Faire chauffer un mélange de HCl + MnO_2. La réaction démarre à froid, mais il est nécessaire de chauffer pour qu’elle se poursuive et donne une bonne rentabilité.
D’autres auteurs conseillent de faire tomber un mélange de H_2SO_4 + HCl sur MnO_2. Il n’y a guère d’avantage par rapport à la méthodes ci-dessus.
Certains auteurs préconisent la préparation du chlore par le MnO_2 en précisant qu’on peut récupérer aisément l’intéressant chlorure de manganèse ainsi formé. Mais ce n’est que de la belle théorie. En effet, en pratique, l’oxyde de manganèse est si rarement pur qu’il se forme donc toujours d’autres sels. Il faudrait donc commencer par neutraliser un éventuel surplus d’acide par de la craie qui précipiterait également l’oxyde ferrique. Ensuite décanter puis verser, goutte à goutte, du sulfure d’ammonium jusqu’à ce que le précipité, au lieu d’être noir, devienne rose, ce qui garantirait qu’il n’y a plus, dans le liquide restant et à filtrer, que le chlorure de manganèse recherché. Chacun peut comprendre que toutes ces opérations ne peuvent être envisagées que pour récupérer, éventuellement, une grosse quantité de chlorure de manganèse... ce qui sera rarement le cas.
3°) Faire couler goutte à goutte HCl dans de l’eau de javel en agitant magnétiquement pour favoriser le dégagement régulier. Ce processus, largement utilisé jadis, a l’inconvénient de pouvoir engendrer des dérivés oxygénés du chlore.
4°) Faire couler goutte à goutte HCl sur du chlorure de chaux (poudre blanche peu utilisée désormais). Ce système, très largement utilisé jadis, présente de sérieux désavantages. D’une part, le chlorure de chaux qu’on nomme désormais abusivement dans le commerce hypochlorite de calcium, est en réalité un mélange instable d’hypochlorite basique [$Ca(ClO)_2.2Ca(OH)_2$] et de chlorure de calcium basique [$CaCl_2.Ca(OH)_2$]. Peu à peu, ce mélange perd son chlore et peut donc en produire de moins en moins. D’autre part, le chlore ainsi dégagé peut être mêlé de CO_2 car la chaux utilisée pour fabriquer ce mélange est souvent souillée de carbonate de calcium.
5°) Si les précédents systèmes sont ceux qu’on a longtemps utilisés, il en est cependant deux autres qui, aujourd’hui, les dépassent en efficacité et simplicité. Le premier consiste à faire tomber goutte à goutte HCl sur des morceaux de dichloroisocyanurate de sodium ou, mieux, sur des morceaux d’acide trichloroisocyanurique. Ces deux produits offrent l’avantage de se trouver aisément dans le commerce à prix modique puisqu’ils sont désormais utilisés pour purifier l’eau des piscines privées.
6°) Faire un mélange de bichromate de potassium solide avec HCl et chauffer modérément. La réaction est vive et mousse beaucoup. Il faut donc prendre un flacon de grande taille de type ballon pour éviter le débordement. Il s’agit là, cependant, d’un procédé assez coûteux et très polluant (sels de chromes).
7°) Certains auteurs (peu nombreux) préconisent de faire tomber H_2SO_4 concentré sur un mélange de NaCl + MnO_2. La réaction est censée produire du HCl qui réagirait aussitôt sur MnO_2 pour produire le chlore. Dans la pratique, les choses ne se passent pas ainsi ! En effet, soit HCl gazeux se dégage avant même d’attaquer MnO_2 ou souille le Cl_2 qui se dégage. Cela doit donc rester une simple curiosité de laboratoire.
8°) On fait tomber HCl concentré sur du chlorate de potassium. La réaction est assez vive. On peut mieux la contrôler et obtenir alors un dégagement régulier en noyant le chlorate dans de l’eau et en versant l’acide concentré sur ce mélange. Chauffer légèrement permet alors d’accélérer le dégagement gazeux. La réaction reste une curiosité de laboratoire car outre qu’elle est coûteuse le chlore peut être souillé du dangereux dioxyde de chlore.

9°) Dans la première préparation signalée ci-dessus (HCl + $KMnO_4$) on peut remplacer le permanganate par d'autres substances comme PbO_2, Pb_3O_4 ou même l'anhydride chromique CrO_3. Mais ce sont là des modes de préparation beaucoup plus coûteux qui ne sont en conséquence pratiquement jamais cités et qui doivent rester des curiosités de laboratoire.

REMARQUES IMPORTANTES : Toujours dessécher Cl_2 avec H_2SO_4 ou $CaCl_2$ et le laver avec un peu d'eau. Le chlore attaque le caoutchouc et le silicone, raison pour laquelle, dans des expériences où il est fait usage d'importantes quantités de chlore, il est vivement recommandé de n'utiliser que de la verrerie rodée.

DIOXYDE DE CHLORE ClO_2

L'action de l'acide sulfurique sur le chlorate de potassium donne naissance à du dioxyde de chlore qui explose sitôt qu'il entre en contact avec un grand nombre de matières, dès que sa concentration dans l'air dépasse 10% ou dès qu'il est porté à une température de 65°. C'est pourquoi il ne faut en aucun cas entreprendre de préparer ce gaz autrement que dans le cadre de rares expériences qui seront présentées plus loin et en suivant les précautions qui seront indiquées.
La réaction entre le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique ou certains autres acides donne quant à elle des mélanges de dioxyde de chlore et de chlore très oxydants et dangereux qui furent jadis employés pour détruire les matières organiques. Il faut impérativement s'abstenir de réaliser de telles réactions sans disposer des connaissances et du matériel adéquat. Tout au plus, à titre de simple curiosité de laboratoire, peut-on mélanger, dans une éprouvette, un peu de chlorate de potassium et d'acide oxalique (en poudre tous deux) et verser ensuite deux ou trois gouttes d'eau par-dessus. Progressivement, on voit alors apparaître un gaz jaune. Il ne faut surtout pas chauffer ni mettre en contact ce mélange avec aucune autre substance organique ou minérale. Le constat de la formation du gaz étant fait, il convient de noyer ce mélange dans l'eau, à bonne distance, au moyen d'une pissette, puis de le verser dans un seau d'eau pour le diluer encore davantage afin de l'éliminer définitivement.
Sur internet, on trouve toutes sortes de fumisteries concernant le dioxyde de chlore. Il serait, dit-on, un remède miracle au point que sa solution a été baptisée *Miracle Mineral Supplement* ou *Miracle Mineral Solution*, ce qui donne dans les deux cas en abrégé : MMS. Toutes sortes de tutoriels plus absurdes les uns que les autres sont disponibles sur internet (et spécialement sur YouTube) pour obtenir, dit-on, cette solution miracle. En réalité, tout cela relève de l'ignorance, la source de cette dangereuse fumisterie n'étant pas autre chose qu'un livre publié à compte d'auteur par l'ingénieur Jim Humble, membre de la secte Scientology (Scientologie). Plusieurs organismes officiels dont la *Food Standard Agency* et le *Belgian Poison Control Centre* ont publié de sévères mises en garde au sujet de la MMS et de ses prétendues vertus médicinales.

BROME - Br_2

REMARQUE PREALABLE : Le brome est, le plus souvent, utilisé sous sa forme liquide. Néanmoins, compte tenu de certaines de ses propriétés, il n'est pas faux de le considérer également parfois comme un gaz et de vouloir le préparer et l'utiliser comme tel. Compte tenu de la dangerosité du brome liquide, certains laboratoires préfèrent d'ailleurs ne pas le conserver et le préparent *in situ* en fonction des besoins et selon le procédé décrit ci-dessous.

- Préparer un mélange à poids égaux de MnO_2 + KBr. On fait s'écouler progressivement sur celui-ci H_2SO_4 (pur ou légèrement étendu) tout en chauffant légèrement, du moins au début. La réaction doit se faire dans un appareil entièrement en verre éventuellement plongé dans un bain marie pas très chaud. Les vapeurs de brome sont ensuite énergiquement refroidies pour être finalement recueillies dans une ampoule à robinet (ce dernier fermé) contenant un peu d'eau. Le brome se déposera alors sous cette couche d'eau. Pour éviter la surpression dans l'ampoule, cette dernière sera pourvue d'une tubulure latérale ou d'une allonge permettant la mise en contact avec l'extérieur. Le brome sera ensuite récupéré par décantation. On aura soin de ne pas vider complètement l'ampoule et de récupérer, dans un autre flacon, quelques millilitres de brome avec la totalité de l'eau contenue au départ dans l'ampoule. Les deux, laissés en contact un long moment, fourniront une excellente eau de brome.

Du brome se dégage également si on remplace H_2SO_4 par des acides faibles ; mais la réaction est beaucoup moins efficace.

IODURE D’HYDROGENE OU ACIDE IODHYDRIQUE - HI

De tous les gaz dont question dans le présent chapitre, celui-ci est, à mon avis, le plus difficile à préparer si on veut l’utiliser tel quel.
1°) Dans un ballon, placer un maximum de 5 à 10 ml d’eau, puis une demi cuillerée de phosphore rouge et, enfin, une quantité d’iode double de celle de phosphore. Il faut en effet veiller à ce que l’iode soit fortement en excès par rapport au phosphore pour éviter la formation d’iodure de phosphonium instable. Afin d’augmenter la régularité de la réaction, on peut, selon l’avis du chimiste Sainte-Claire Deville, utiliser une solution concentrée de KI en lieu et place d’eau. On chauffe progressivement ce mélange. La plupart des ouvrages conseillent de capter les vapeurs d’iode entraînées dans un tube où l’on aura mélangé des débris de verre, du phosphore rouge et un peu d’eau. Mais il est plus commode et moins coûteux de capter ces vapeurs dans un piège à froid plongé dans l’eau glacée.
2°) Dans un petit ballon, chauffer un mélange à parts égales d’iode et d’acide phosphorique concentré. D’abord il se dégage des vapeurs d’iode qu’on peut capter dans un piège à froid puis l’acide iodhydrique se dégage. Ce ne doit être qu’une curiosité de laboratoire car le rendement et l’efficacité sont mauvais.

ATTENTION : Plutôt que de travailler avec HI gazeux, il vaut habituellement mieux préparer une solution aqueuse de HI en recevant le gaz dans l'eau au moyen d'un tube —muni d'une boule de sûreté— dont la pointe seule plonge dans l'eau. Refroidir l'eau et l'agiter par agitateur magnétique augmente la solubilité. Retenir cependant que la solution d’acide iodhydrique ne se conserve pas longtemps car elle finit par laisser déposer de l’iode.

3°) Une manière simple de préparer directement une solution aqueuse de HI est de faire passer H_2S dans de l’eau contenant de l’iodure de Pb fraîchement préparé. Il se forme du sulfure de Pb noir qui remplace le produit jaune du départ. La réaction est donc aisée à observer et à arrêter au moment voulu. Il suffit ensuite de filtrer et faire bouillir brièvement pour chasser H_2S.
4°) Une autre manière d’obtenir une solution aqueuse d’acide iodhydrique est de faire barboter H_2S (qu’on fait passer préalablement dans un peu d’eau pour le débarrasser de son HCl) dans un tube en U où l’on a placé de l’eau et de l’iode. Le liquide devient laiteux et peu à peu la couleur de l’iode disparaît. On laisse reposer puis on filtre et on fait brièvement bouillir afin de chasser H_2S dissout dans l’eau. Le tube en U peut ensuite être nettoyé au sulfure d’ammonium qui pourra dissoudre le soufre attaché aux parois (voir en fin d’ouvrage). Si, au lieu de placer l’iode tel quel dans l’eau, on verse dans cette dernière une solution d’iode dans le chloroforme, la réaction s’en trouve facilitée. Dans ce cas, on décante avant de filtrer afin de séparer les deux liquides. C’est le moyen le plus simple de préparer une solution de HI.

Si, dans un but pédagogique, on veut montrer ce qui se passe exactement, on peut réaliser cette expérience d’une manière plus démonstrative en faisant passer le courant de H_2S dans un drechsel posé sur agitateur magnétique et dans lequel on a mis de l’eau, de l’amidon, de l’iode et très peu d’iodure de potassium. L’iodure de potassium a pour but de faciliter la dissolution de l’iode dans l’eau. Cette dernière prend alors une coloration d’un mauve si foncé que le flacon en paraît noir. Lorsque le courant de H_2S est lancé, le flacon perd peu à peu sa couleur foncée pour, progressivement, devenir jaunâtre. Si, à ce moment-là, on coupe l’agitateur et qu’on laisse reposer, on voit que la couleur du liquide était due à du soufre en suspension (voir illustration 50).

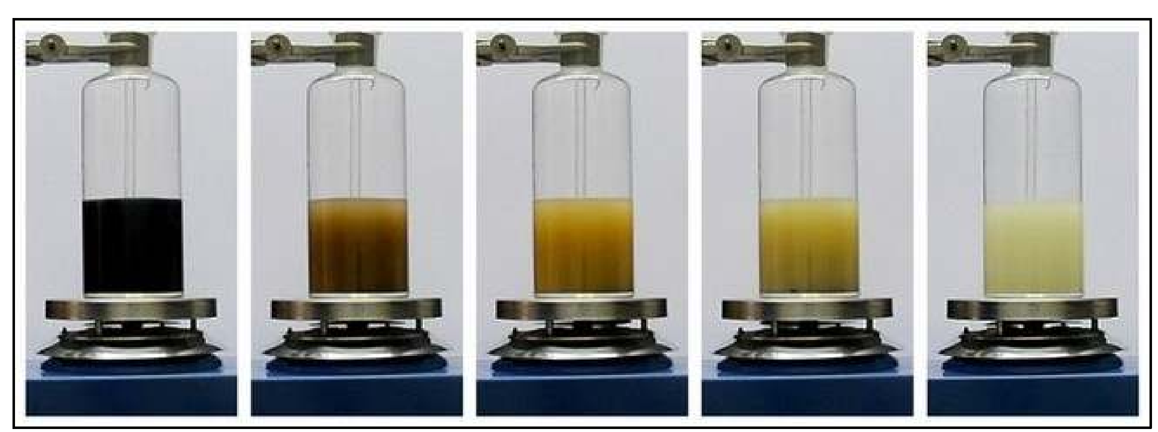


Illustration 50

Cette belle expérience n'est utile que d'un point de vue pédagogique car il n'est pas possible, ensuite, de séparer aisément l'acide iodhydrique du reste des substances contenues dans le flacon.

5°) Dans son livre *Chemical Lecture Experiments* (New York, MacMillan Company, 1909) le chimiste Francis G. Benedict expliqua qu'il était aisé de préparer de l'acide iodhydrique en chauffant un mélange de parts égales d'iode et de colophane auquel il était conseillé d'ajouter du sable pour régulariser l'opération. Si de l'acide iodhydrique est bel et bien engendré dans cette opération, il se dégage aussi beaucoup d'iode et une substance grasse. Plutôt que d'utiliser les systèmes proposés par Benedict pour éliminer ces substances, il vaut mieux utiliser un simple piège à froid placé dans l'eau glacée. La perte d'iode est cependant énorme et il est nécessaire ensuite de nettoyer tout l'appareillage à l'acétone ! Il faut donc absolument éviter ce mode de préparation et le considérer plutôt comme une simple curiosité de laboratoire.

REMARQUE : HI est un gaz très dense qu'on recueille par déplacement, comme le chlore (voir chapitre 4.3.1). On ne peut le recueillir sur cuve à mercure, qu'il attaque, ou cuve à eau dans laquelle il se dissout (voir chapitre 4.3.2.). Sa solution ne se conserve pas de longues semaines, même dans un flacon brun bien bouché. Il y a donc toujours avantage à l'utiliser aussi récemment préparée que possible.

BROMURE D'HYDROGENE OU ACIDE BROMHYDRIQUE - HBr

1°) Faire tomber progressivement Br_2 additionné d'un peu de CS_2 sur de la naphtaline. Chauffer légèrement si nécessaire. Après réaction complète, si on agite ce qu'il reste dans le flacon avec une solution de NaOH et qu'on distille, on obtient du bromure de naphtyle incolore.
Une manière un peu différente de réaliser cette opération consiste à faire tomber Br_2 sur de la naphtaline mélangée de limaille de fer, l'ensemble étant plongé dans un bain marie à 40°.
Enfin, on peu faire tomber peu à peu Br_2 sur de la naphtaline diluée dans du xylène et additionnée d'un peu de poudre de fer.
2°) La naphtaline peut être remplacée par du pétrole lampant. Dans ce cas, on monte un appareil comportant un ballon ou un erlenmeyer plongé dans un bain marie à 40°. Du pétrole lampant est versé dans ce flacon où il est agité par un système magnétique. Par un entonnoir à robinet on fait couler goutte à goutte du brome dans le pétrole. Grâce à l'agitation, la réaction s'effectue bien et l'acide bromhydrique s'échappe progressivement du flacon par une tubulure d'où il sera dirigé éventuellement vers un récipient contenant de l'eau refroidie par un bain d'eau et de glace. On évite un retour brutal de liquide dans le flacon principal en ne faisant plonger le tube d'arrivée du gaz dans l'eau que de quelques millimètres et en utilisant un tube muni d'une boule de sécurité d'un volume suffisant.
Plus simplement, à titre démonstratif, quelques gouttes de brome peuvent être versées dans du pétrole contenu dans une éprouvette qu'on agite à l'air libre. On voit se former au-dessus du col de celle-ci un nuage constitué par l'acide entrant au contact avec l'air humide. Il est aisé de vérifier, par un papier indicateur humidifié, que ce nuage présente une forte acidité.
3°) Dans un ballon, placer un mélange de 1 part de phosphore rouge + 4 parts de sable. Humecter d'un peu d'eau légèrement chaude. Ensuite, laisser tomber très lentement (goutte par goutte et en surveillant en continu) du Br_2. A chaque goutte se produit une petite explosion. Le gaz est recueilli après passage sur du phosphore rouge humide mélangé à du sable ou de la ponce. Le sable pourra être jeté ensuite dans un peu d'eau et le liquide qui surnagera pourra être recueilli (HBr en solution). Le brome peut être avantageusement remplacé par de l'eau de brome au maximum (à saturation) tombant directement sur le phosphore rouge. Cette réaction étant très exothermique il est conseillé de placer le flacon à réaction dans un bain d'eau et de glace.
4°) Faire passer Cl_2 dans Br_2 puis chauffer le liquide jaune obtenu (chlorure de brome). HCl s'en dégagera et il restera HBr. Le chlorure de Brome est soluble dans l'eau et l'éther l'en enlève. Avec H_2O_2 il donne de l'oxygène). On l'aura compris, il s'agit là d'une curiosité de laboratoire plutôt qu'un mode de préparation rationnel d'acide bromhydrique.
5°) Placer dans un ballon un mélange de benzène et poudre de fer. Par un entonnoir à robinet, faire couler du brome. Prévoir une sortie courte qui rejoint de suite un tube en U dans lequel on aura placé de l'eau. HBr se dégage et se dissout dans l'eau du tube en U. La réaction ne s'amorce pas nécessairement immédiatement, mais dès qu'elle l'est il faut avoir soin de refroidir énergiquement afin que le benzène ne distille pas. Ensuite, la réaction devient paisible et il faut parfois même chauffer au bain marie. L'expérience étant difficile et le rendement mauvais, cela doit donc rester une curiosité de laboratoire.
6°) Faire chauffer KBr solide dans de l'acide phosphorique concentré. La réaction est paisible à feu doux, mais d'un fort mauvais rendement.
7°) Faire chauffer de la paraffine solide à 180°, soit bien en-dessous de son point d'ébullition et y laisser

tomber du brome. La réaction est vive et difficilement contrôlable. Ce n'est donc qu'une curiosité de laboratoire, d'autant plus que le vase d'expérience (de préférence une simple éprouvette) est ensuite quasi impossible à nettoyer.

REMARQUES : On utilise souvent HBr en solution aqueuse, laquelle se conserve parfaitement dans des flacons bruns bien bouchés. Pour ce faire, il suffit de dissoudre directement le gaz dans l'eau. Le plus simple est d'utiliser un tube en U rempli partiellement d'eau et plongé dans un mélange eau-glace. Une autre manière d'obtenir une solution aqueuse de HBr consiste à faire passer du H_2S dans un tube en U contenant un mélange d'eau et de brome. Lorsque le brome a complètement disparu, on filtre et on porte brièvement à ébullition pour chasser le H_2S dissout. Le tube est ensuite nettoyé à l'aide d'une solution de sulfure d'ammonium.

HBr étant plus lourd que l'air on en remplit facilement un récipient en l'y faisant « couler » de la même manière qu'on peut le faire avec du chlore ou du gaz carbonique. Il est impossible de le recueillir sur cuve à mercure ou cuve à eau.

AMMONIAC - NH_3

1°) Mettre du chlorure d'ammonium en poudre dans un flacon puis, par-dessus, verser du NaOH en billes ou pastilles. Fermer très vite le flacon et faire ensuite couler goutte à goutte de l'eau sur les deux substances. Ce procédé, très simple, convient parfaitement pour obtenir très rapidement le gaz.
Le même procédé peut tout aussi bien fonctionner avec d'autres sels d'ammonium, comme le nitrate, l'oxalate, le sulfate, le tartrate, le phosphate ou l'hydrogénophosphate ; mais ces sels étant beaucoup moins communs que le chlorure, les utiliser ne constitue qu'une curiosité de laboratoire.
2°) Faire tomber goutte à goutte de l'ammoniaque très concentrée sur NaOH ou KOH solides. La réaction étant fortement exothermique, il peut être utile de plonger le flacon dans l'eau froide ou l'eau glacée.
3°) Faire chauffer de l'ammoniaque dans laquelle on a mis quelques morceaux de charbon de bois et quelques gouttes de NaOH. Ce procédé très simple rend cependant souvent nécessaire l'assèchement du gaz soit par une colonne à chaux vive, soit par un piège à froid.
4°) chauffer un mélange intime de chaux vive et de chlorure d'ammonium ou une bouillie épaisse de chaux éteinte et de chlorure d'ammonium. Ce procédé est moins commode que les précédents puisqu'il exige plus de préparatifs.

REMARQUE IMPORTANTE : dessécher uniquement avec CaO ou NaOH en granulés, jamais par $CaCl_2$ qui absorbe NH_3. Certains auteurs conseillent de faire passer le gaz dans une solution de potasse caustique concentrée qui est censée dissoudre peu NH_3 mais retenir en partie l'eau à laquelle il pourrait être mélangé. Ce système me semble cependant bien moins efficace que les précédents.

SULFURE D'HYDROGENE OU ACIDE SULFHYDRIQUE - H_2S

1°) Faire réagir FeS sur HCl dilué (1 vol de HCl pour 1 vol H_2O minimum). Si on opère dans un kipp, il faut utiliser un acide bien dilué pour éviter qu'en se dégazant progressivement HCl réagisse en continu sur FeS et fasse déborder le kipp au fil des semaines. Rien à craindre cependant si l'on utilise régulièrement cet appareil. Le gaz produit dans cette réaction contient généralement un peu d'hydrogène car le sulfure de fer contient encore souvent un peu de fer. L'hydrogène qui se dégage en même temps que le H_2S n'est cependant pas gênant dans la plupart des cas.
2°) Faire réagir du sulfure d'antimoine noir pulvérisé sur HCl. La réaction commence à froid puis il faut chauffer.
3°) Certains auteurs recommandent de faire réagir FeS sur H_2SO_4 très dilué (1 vol H_2SO_4 pour 15 d'eau); mais cette réaction n'est pas à conseiller car elle provoque l'apparition de composés qui la ralentissent assez rapidement.

REMARQUE IMPORTANTE : Toujours dessécher avec $CaCl_2$ et jamais avec H_2SO_4 (voir pourquoi au chapitre 9.8.). Ne laver que dans peu d'eau, H_2S y étant soluble.

MONOXYDE DE CARBONE - CO

1°) Faire un mélange de 1 part d'acide citrique bien sec et 4 parts d'acide sulfurique concentré. Chauffer

lentement et par intermittence pour ne jamais dépasser 40° car au-delà il se formerait d'autres produits (CO_2 et acétone). On obtient ainsi un dégagement considérable de CO tandis que le liquide prend une belle couleur jaune. Quand cette couleur commence à virer au brun, il faut cesser l'expérience car il se dégagerait alors du SO_2 et d'autres substances. On constate, à l'odeur, qu'il s'est formé de l'acide acétique. Prendre de toute manière la précaution de laver systématiquement le gaz dans l'eau de chaux pour prévenir le mélange CO/CO_2. Ce procédé est extrêmement pratique et peu coûteux.
2°) Mettre du formiate de sodium ou de potassium dans un ballon et y faire arriver, progressivement, H_2SO_4 concentré. La réaction commence à froid, mais il vaut mieux chauffer un peu pour qu'elle devienne importante. Attention aux risques d'emballement.
3°) Faire arriver petit à petit de l'acide formique dans H_2SO_4 légèrement chauffé sans dépasser 1/5 du volume de départ de H_2SO_4. On peut également faire un mélange des deux acides à froid et chauffer progressivement à feu doux.
4°) Faire chauffer un mélange de 1 part de ferrocyanure de K + 3 parts H_2SO_4 concentré. Ce dernier moyen de préparation n'est pas recommandé car une réaction très semblable donne de l'acide cyanhydrique qui est un poison extrêmement violent.

REMARQUE IMPORTANTE : Dessécher sur NaOH en granulés et laver dans l'eau puis dans une solution de NaOH afin de retenir d'abord l'acétone puis le CO_2 (voire même dans les deux cas l'acide qui aurait pu s'échapper).

DIOXYDE DE CARBONE OU GAZ CARBONIQUE - CO_2

1°) Faire réagir HCl dilué sur du marbre blanc.
On recommande habituellement d'utiliser du marbre bien blanc, non veiné, afin d'éliminer diverses impuretés gazeuses résultant de la réaction de l'acide sur certains constituants métalliques contenus dans le marbre. Dans la pratique, il n'est pas toujours aisé de se procurer du marbre bien blanc. Il peut cependant aisément être remplacé par les galets blancs fréquemment utilisés en décoration et qu'on trouve désormais dans beaucoup de magasins de bricolage. Ils sont même souvent d'une qualité supérieure au marbre.
2°) Faire réagir divers acides sur du bicarbonate de Na.
3°) Faire un mélange d'acide oxalique (ou d'un oxalate alcalin) avec MnO_2 en poudre, ajouter très peu d'eau et laisser tomber par-dessus H_2SO_4. Il s'agit là d'une pure curiosité de laboratoire car le processus est nettement plus coûteux et complexe que les précédents.
4°) Faire un mélange d'acide oxalique solide avec H_2O_2 et chauffer progressivement jusqu'à ce que la réaction soit régulière. Il s'agit, là encore, d'une simple curiosité de laboratoire car le gaz est alors mêlé de beaucoup de vapeur d'eau et il est peu commode de le dessécher.

REMARQUE IMPORTANTE : dessécher sur $CaCl_2$ ou CaO après avoir lavé à l'eau ou dans une solution de bicarbonate de Na.

DIOXYDE DE SOUFRE OU GAZ SULFUREUX - SO_2

1°) Dans un ballon, faire chauffer du cuivre avec H_2SO_4 concentré. L'attaque du métal n'est pas régulière au début et peut engendrer, alors, pas mal de mousse. Il est donc prudent d'utiliser des flacons d'un volume nettement supérieur au volume des substances qui y sont placées.
NB : Comme on utilise souvent de la tournure de cuivre et que celle-ci peut-être contaminée par l'huile des machines qui réagirait avec l'acide sulfurique en produisant du gaz carbonique et des dérivés organiques, il est prudent de laver le gaz à l'eau de chaux puis dans un solvant organique adéquat. On peut récupérer le sulfate de cuivre engendré en le précipitant de sa solution par l'alcool puis en laissant ce dernier s'évaporer.
2°) Dans l'expérience précédente, remplacer le cuivre par du mercure. Il s'agit, on peut s'en douter aisément, d'une pure curiosité de laboratoire étant donné le coût du mercure et sa haute toxicité.
3°) Une méthode permettant un dégagement régulier de gaz bien pur consiste à chauffer du soufre dans de l'acide sulfurique concentré sans jamais atteindre le point d'ébullition.
4°) A froid, il suffit de faire tomber H_2SO_4 sur du sulfite de sodium baignant dans un peu d'eau. Ce dernier détail est absolument primordial bien qu'il ne soit jamais signalé dans les ouvrages de chimie. En effet, si on fait couler l'acide sur le sulfite sec, il se forme assez rapidement une croûte en surface qui s'oppose alors fortement à la réaction. Grâce à l'eau, le dégagement est bien régulier et dure beaucoup plus longtemps. Il faut cependant éviter de mettre trop d'eau car, alors, le gaz se dissout dans celle-ci et le

dégagement devient problématique.
5°) A froid, faire tomber H_2SO_4 sur du métabisulfite de sodium ou du bisulfite de sodium. Si le métabisulfite est d'un coût moindre que le sulfite, il se conserve cependant moins bien et dégage déjà du SO_2 rien qu'au contact de l'eau et de l'air humide. Le bisulfite, quant à lui, n'est disponible que sous forme liquide et sa conservation exige des flacons parfaitement hermétiques.

REMARQUE IMPORTANTE : Toujours dessécher avec $CaCl_2$ et ne pas laver.

AZOTE - N_2 (Ou « nitrogène » comme on dit erronément dans les traductions de films anglo-saxons !)

Jadis, les chimistes préparaient de l'azote relativement pur en plaçant un animal sous une grande cloche jusqu'à ce qu'il succombe par manque d'oxygène. Grâce à un lait de chaux, ils retiraient ensuite le gaz carbonique qui s'était formé. La partie gazeuse restant dans la cloche était alors constituée d'azote presque pur (car mélangé à des gaz rares). Cette méthode était aussi atroce que celle qui consistait à obtenir de l'acide formique en distillant des fourmis. Inutile donc de préciser que de telles méthodes sont à proscrire.

En 1933, dans un manuel d'expérimentations chimiques, John Murray signala un autre moyen curieux d'obtenir de l'azote : il suffisait, selon lui, de chauffer des muscles animaux dans de l'acide nitrique. Si l'on en juge par d'autres « recettes expérimentales » proposées par cet auteur, la pureté des gaz obtenus n'était cependant pas vraiment son principal souci...

L'azote est sans doute le gaz le moins réactif de tous ceux qu'on utilise habituellement au laboratoire, gaz rares exceptés. En préparer ne constitue donc, généralement, qu'une simple démonstration à titre de curiosité.

1°) On chauffe un mélange de dichromate de potassium et de chlorure d'ammonium en solution.
2°) On prépare deux solutions concentrées, l'une de chlorure d'ammonium et l'autre de nitrite de sodium (ou de potassium) à laquelle on a ajouté un peu de dichromate de potassium (pour éliminer le dégagement de NO). Juste au moment de faire l'expérience, on mélange les deux solutions et on chauffe lentement. Quand le dégagement de gaz devient abondant, on diminue le chauffage ou même on l'arrête. Le dégagement se poursuit néanmoins encore longtemps.
3°) On peut obtenir de l'azote en faisant bouillir une solution concentrée de nitrite d'ammonium.
4°) Voici un autre moyen de préparer de l'azote qui repose cette fois sur des réactions de chimie organique. On utilise pour cela de l'hypobromite de sodium fraîchement préparée selon le principe indiqué page 70. On la fait couler dans une solution faible d'urée. Le dégagement de N_2 est immédiat mais il est également accompagné de CO_2 qu'il faut éliminer par barbotage dans de l'eau de chaux.
5°) Une variante de la méthode précédente consiste à faire réagir l'hypobromite de sodium sur une solution d'ammoniaque ou même sur une solution de chlorure d'ammonium en présence de NaOH.
6°) Dans une solution d'urée assez concentrée placée sur agitateur magnétique, on verse de l'hypochlorite de soude. Il se dégage de l'azote malheureusement mélangé de CO_2. Mais le CO_2 peut être aisément piégé par des réactions auxquelles N_2 n'est pas sensible.
7°) Verser une solution d'ammoniaque très diluée dans de l'eau de brome permet également d'obtenir un dégagement d'azote ; mais c'est d'un rendement très faible.
8°) Un moyen très peu commode consiste à plonger une lame de zinc dans du nitrate d'ammonium maintenu en fusion.

REMARQUE IMPORTANTE : Toujours dessécher au $CaCl_2$ et laver dans H_2SO_4 dilué auquel on a mélangé du dichromate de K.

MONOXYDE D'AZOTE OU OXYDE D'AZOTE OU OXYDE NITRIQUE - NO

1°) Faire réagir sur du cuivre HNO_3 qui aura été étendu de manière à atteindre une densité de 1,2. Cette concentration, ainsi que le maintien de l'appareil dans un bain d'eau+glace, sont impératifs si on veut éviter la formation et le dégagement d'autres oxydes de l'azote. Il n'est pas commode d'essayer de récupérer ensuite le nitrate de cuivre qui est un sel déliquescent. Si néanmoins on veut essayer de le faire, il faudra faire chauffer la solution jusqu'à la concentrer au maximum, puis filtrer et placer dans un dessiccateur.
REMARQUES : a) En dépit des précautions prises, le gaz qui sera ainsi engendré sera toujours

légèrement pollué par NO_2. Pour le purifier, il suffira de le faire passer dans un drechsel contenant une solution de NaOH.
b) On peut favoriser le dégagement du gaz en ajoutant quelques gouttes d'une solution concentrée de nitrite de sodium dans le flacon contenant le cuivre.
2°) Faire couler H_2SO_4 dans une solution concentrée de nitrate de potassium où l'on a mis des rognures de cuivre. Ce système revient un peu à faire réagir HNO_3 naissant sur du cuivre.
3°) Dissoudre 130 gr de nitrite de K dans 500 ml d'eau que l'on met dans un ballon maintenu à 45°. Y faire couler une solution concentrée de sulfate ferreux additionnée de 10% de H_2SO_4 concentré. L'acide sulfurique peut également être remplacé par de l'acide chlorhydrique.
4°) Faire couler goutte à goutte HNO_3 concentré dans une solution bouillante de sulfate ferreux additionnée de H_2SO_4. Les bonnes proportions sont 50 gr sulfate de fer + 50 ml d'eau et 25 ml HNO_3 concentré pour un ballon de 1/2 litre.
5°) Porter à ébullition un mélange d'eau, de nitrate de potassium et d'acide sulfurique et y faire couler du sulfate ferreux. Le sulfate ferreux peut être remplacé par du chlorure ferreux si on remplace également H_2SO_4 par HCl.

REMARQUES IMPORTANTES : a) Le premier moyen mis à part, les autres sont de pures curiosités de laboratoire qui ne conviennent absolument pas dans la pratique. D'autres moyens, encore plus « exotiques » ou même extravagants existent comme par exemple la réaction de H_2SO_4 à 50% sur un mélange dilué d'iodure et de nitrite de potassium où on a également une libération d'iode (!).
b) Au contact de l'air, NO formera toujours du NO_2. Pour éliminer ce dernier, le plus simple sera donc toujours d'attendre que les différents flacons où devra passer le NO soient entièrement purgés d'air. On sèche dans H_2SO_4 concentré et on peut recueillir sur une cuve a eau fortement salée.
c) NO peut être accumulé dans une solution assez concentrée de sulfate ferreux avec laquelle il forme un complexe brun. Il suffit de chauffer cette solution pour en dissocier à nouveau les composants.
d) Comme il vaut mieux éviter une élévation de température pour produire ce gaz, on n'utilisera un kipp entièrement en verre que pour remplir de petits flacons ou pour effectuer certaines expériences donnant rapidement des résultats. Dans les autres cas, on utilisera plutôt un montage simple dans lequel le flacon principal sera maintenu dans une cuve d'eau glacée.

DIOXYDE D'AZOTE - NO_2
PEROXYDE D'AZOTE - N_2O_4
TRIOXYDE D'AZOTE ou TRIOXYDE DE DIAZOTE ou ANHYDRIDE AZOTEUX - N_2O_3

NO_2 est un gaz de couleur rouge qui, lorsqu'il est associé à NO, forme le plus souvent un dimère de formule N_2O_4 à savoir un composé dans lequel l'un et l'autre gaz se retrouvent en proportions variables en fonction des circonstances physiques. Mais le mélange NO-NO_2, lorsqu'il est maintenu à une température inférieure à -21° forme également un trioxyde de formule N_2O_3 ce dernier perdant sa stabilité dès que la température remonte au-dessus de cette limite.

C'est seulement peu avant la seconde guerre mondiale que les structures exactes de ces molécules furent enfin comprises, ce qui explique que dans les livres de chimie datant d'une époque plus ancienne une grande confusion existe quant à la dénomination de ces gaz, de la structure exacte de leurs molécules et même de leur préparation.

Ces gaz, sous leurs diverses structures, forment ce qu'on appelle habituellement les « vapeurs nitreuses » rougeâtres qui se dégagent dans un grand nombre de réactions où interviennent l'acide nitrique et les nitrates. Ces « vapeurs » sont extrêmement toxiques et provoquent rapidement des dégâts au niveau des poumons. Il faut donc impérativement éviter de les respirer. Leur couleur, mais également leur odeur ressemblant un peu à celle du chlore, doivent donc rapidement alerter sur le danger auquel on est parfois soumis.

1°) Dans une coupelle en porcelaine, chauffer rapidement du nitrate de plomb pour le dessécher. Ensuite, le mélanger de sable fin bien sec et le placer dans un tube en verre de type boro 3.3. Chauffer cette fois de manière continue. Le gaz rouge qui s'échappe est essentiellement constitué de NO_2 mais ne peut être recueilli sur cuve à eau car il s'unit à celle-ci pour former de l'acide nitrique.
REMARQUE : le sable est ajouté afin que l'oxyde de plomb qui se formera puisse s'unir à la silice du sable plutôt qu'à celle du verre qui risquerait de se percer.
2°) Faire couler peu à peu H_2SO_4 concentré sur du nitrite de sodium solide.
3°) Faire couler 8 parts de HNO_3 de densité 1,35 sur 1 part d'amidon et chauffer très doucement.
REMARQUE : dans les deux cas ci-dessus, c'est un mélange de NO et NO_2 qui se dégage. On obtiendra

donc ainsi, selon les circonstances, du N_2O_4 ou du N_2O_3. Dans la pratique, si on travaille à température ambiante, c'est généralement le premier qui est obtenu.
ATTENTION : la réaction de l'acide nitrique concentré sur l'amidon (ou le sucre qui peut lui être substitué) donne naissance, dans certaines conditions, à une substance explosive mais également à de petites quantités d'acide cyanhydrique. Il est donc important non seulement de bien aérer le local mais également de travailler sous la protection d'une solide cloison transparente protectrice. A dire vrai, cette expérience ne devrait être réalisée qu'avec de faibles quantités de substance et dans un intérêt de pure curiosité scientifique. A noter encore que si l'acide nitrique est étendu de 7 à 8 x son volume d'eau, son action prolongée sur l'amidon, à chaud, donnera de l'acide oxalique.

PROTOXYDE D'AZOTE OU OXYDE NITREUX OU GAZ HILARANT - N_2O

1°) On chauffe, ensemble, de l'acide sulfamique solide avec de l'acide nitrique concentré. Arrive un moment où l'on voit se produire un fort dégagement de gaz. Il n'est alors plus nécessaire de chauffer.
REMARQUE : bien que peu connue, cette méthode permet d'obtenir aisément et sans danger le gaz.
2°) Chauffer prudemment et de manière uniforme, du nitrate d'ammonium jusqu'à fusion sans jamais dépasser 250° car à partir de 290° il y a risque d'explosion. Toujours travailler avec de faibles quantités (+/- 30 gr).
REMARQUE : le chimiste Pelouze a suggéré une variante moins dangereuse (pas de risque d'explosion) mais qui donne un gaz moins pur : on chauffe le nitrate d'ammonium mélangé d'un excès d'acide sulfurique concentré.
3°) Faire un mélange intime de chlorure d'ammonium et de nitrite de sodium solides qu'on porte ensuite à 180°.
REMARQUE : c'est une méthode moins connue et moins dangereuse que la précédente mais qui a le défaut de produire, outre du NaCl, une assez grande quantité d'eau en vapeur qu'il faut nécessairement éliminer par un piège à froid.

ATTENTION : Le protoxyde d'azote s'illustre tristement depuis quelques années étant donné qu'il a été adopté par des quantités de jeunes gens pour se plonger artificiellement dans des stades d'euphorie. C'est en effet ce gaz qui est utilisé, sous forme de petites bonbonnes peu coûteuses, pour faire fonctionner certains siphons à crème chantilly. L'emploi de ces bonbonnes que l'on trouve répandues un peu partout sur le sol dans certaines villes, a déjà causé plusieurs morts par asphyxie et a engendré pas mal de problèmes de santé divers. Le N_2O qui est encore employé en médecine aujourd'hui ne devrait être utilisé, en dehors du laboratoire de chimie, que par des médecins dûment formés à son maniement et ses propriétés tant chimiques que physiologiques.

METHANE - CH_4

Ce gaz étant le composant principal du gaz naturel il est rarement utile d'en préparer au laboratoire. Néanmoins, tout le monde n'est pas raccordé au gaz naturel...
1°) On écrase dans un mortier 1 part de chaux vive, une part d'acétate de Na et une part de KOH. On mélange bien le tout et on en remplit au 8/10 une éprouvette qu'on place en position horizontale. On chauffe en commençant par la partie située le plus près de l'ouverture et en s'en éloignant. Le gaz peut être enflammé au sortir d'un tube effilé. L'éprouvette sera souvent perdue car une partie du mélange fond et attaque le verre.
2°) Une autre méthode consiste, disent certains auteurs, à plonger des morceaux de carbure d'aluminium dans de l'eau tiède. Le problème est qu'il est très difficile de se procurer du carbure d'aluminium. Je n'ai pu expérimenter cette méthode et ne peux donc fournir aucun commentaire utile à son sujet.

ACETYLENE - C_2H_2

- On fait couler de l'eau sur des morceaux de carbure de calcium, substance qu'il est aisé de se procurer mais qu'il faut impérativement conserver au sec.

REMARQUE IMPORTANTE : Le carbure de calcium commercial contient tant d'impuretés diverses que l'acétylène produit grâce à lui est généralement contaminé par d'autres gaz comme le sulfure d'hydrogène, la phosphine ou même l'arséniure d'hydrogène (arsine), lesquels lui donnent une odeur particulière à la fois d'ail et d'oeuf pourri. La phosphine et l'arsine étant toxiques, il vaut mieux éviter de

respirer l'acétylène produit dans les laboratoires par ce moyen traditionnel. Dans la plupart des cas, il n'est pas vraiment nécessaire de chasser ces impuretés ; mais si cela s'avère nécessaire, on peut laver le gaz dans une solution de $CuSO_4$ qui retiendra à la fois le sulfure d'hydrogène et l'arséniure d'hydrogène.

ETHYLENE - C_2H_4

- En refroidissant énergiquement et en agitant sans arrêt, verser lentement H_2SO_4 concentré dans de l'éthanol absolu de manière à ce que l'acide soit dans une proportion de quatre à 5 fois supérieure à la quantité l'alcool. Faire ensuite chauffer avec des fragments de pierre ponce afin de mieux répartir la chaleur. ATTENTION : La température devra nécessairement être maintenue entre 160 et 180° car à 140° c'est de l'éther qui s'échappe et au-delà de 180 c'est un mélange de CO_2 et de SO_2.

REMARQUE IMPORTANTE : les vapeurs acides seront captées dans un flacon laveur contenant une solution de NaOH. Quant à l'éther, il sera capté dans un flacon laveur de H_2SO_4 concentré et froid. En raison de la formation de vapeurs explosives d'éther, cette expérience ne devra être réalisée que par un chimiste amateur déjà chevronné et disposant d'un matériel complexe de très bonne qualité.

CHLORURE D'ETHYLE OU CHLOROETHANE - C_2H_5Cl

- On prépare d'abord un mélange d'une part d'alcool éthylique avec une part d'acide sulfurique en versant l'acide dans l'alcool (et non l'inverse) en agitant sans arrêt et en refroidissant énergiquement. Puis on verse ce mélange dans un flacon contenant 2 parts de NaCl et on chauffe lentement.

REMARQUE IMPORTANTE : En même temps se forme du HCl qu'il faut capter/laver en faisant passer le gaz dans un drechsel contenant un peu d'eau.

NITRITE DE METHYLE - CH_3NO_2

- Dans un erlenmeyer fermé par un bouchon à deux trous, on place un mélange d'une solution aqueuse de nitrite de sodium et d'alcool méthylique. Le bouchon laisse passer un entonnoir à robinet et un tube d'évacuation se terminant par un col de cygne. Par l'entonnoir, on fait couler goutte à goutte dans l'erlenmeyer une solution aqueuse de H_2SO_4. On voit que des bulles de nitrite de méthyle se dégagent. Laisser le flacon se purger entièrement de l'air qu'il contenait au départ puis enflammer le gaz à l'extrémité du col de cygne. Il brûle avec une flamme jaune-bleue éclairante.

REMARQUE : La préparation de ce gaz n'est, pour le chimiste amateur, qu'une simple curiosité de laboratoire sans aucune autre utilité.

PHOSPHURE D'HYDROGENE (PHOSPHINE OU PHOSPHANE) - PH_3

Il existe deux composés hydrogénés du phosphore qui sont généralement associés : le PH_3 gazeux et le P_2H_4 liquide (diphosphine ou diphosphane). Dans les laboratoire amateurs ou scolaires, la préparation du gaz PH_3 relève généralement de la simple curiosité amusante bien qu'elle soit dangereuse. Voici comment procéder...
On place de petits morceaux de phosphore jaune dans une lessive de soude caustique qui occupe la plus grande partie du volume d'un ballon (ou d'un erlenmeyer) fermé par un bouchon à deux trous. D'un côté ce vase est connecté par un tube dont l'extrémité se situe juste sous le niveau d'eau d'une cuve à eau. De l'autre côté, il est relié à un appareil producteur de CO_2. On commence par faire passer lentement du CO_2 au-dessus de la lessive de soude caustique (et non dans celle-ci) de manière à chasser tout l'air contenu à la fois dans le flacon réacteur et le tube se rendant sur la cuve à eau. On chauffe alors le ballon. Peu à peu, de petites bulles commencent à se dégager. On cesse alors de faire passer le CO_2. Progressivement, le gaz qui se dégage va chasser le CO_2 devant lui jusqu'à ce qu'il sorte enfin du tube placé dans la cuve à eau. Dès que la première bulle de ce gaz entre au contact de l'air, elle s'enflamme et il se forme un nuage blanc. Si l'ouverture du tube est particulièrement bien adaptée et maintenue verticale, le nuage peut prendre l'aspect d'un rond de fumée. En même temps que le nuage se forme, une odeur d'ail devient perceptible. Il est bon d'insister fortement sur le fait qu'il est dangereux de respirer ce gaz ainsi que les substances générées lors de sa combustion. L'odeur d'ail constitue donc une véritable

alerte qu'il faut se garder de négliger car il n'y a pas d'antidote à ce poison. Voilà pourquoi, déjà, cette expérience ne doit se réaliser qu'à l'extérieur, l'expérimentateur étant placé de telle manière qu'il soit dans un courant d'air écartant loin devant lui les productions chimiques de son expérience.
Ainsi préparé, le PH_3 n'est jamais pur. Il est en effet toujours souillé d'hydrogène ainsi que du P_2H_4 qui le rend spontanément inflammable à l'air libre. Pour obtenir PH_3 non spontanément inflammable, on doit piéger P_2H_4 par une réfrigération sévère ou partir de phosphure de calcium qu'on décompose par HCl. Mais cette expérience ne présente aucun intérêt dans un laboratoire amateur ou scolaire.
Chacun aura compris la nécessité de purger l'appareil préalablement au dégagement du gaz : c'est tout simplement pour empêcher une éventuelle explosion au sein même de l'appareil si le gaz produit venait à rencontrer une poche d'air. De même, lorsque l'expérience est achevée et que tout dégagement a cessé, il faut à nouveau purger avec du CO_2 afin d'éviter une éventuelle explosion au moment où le flacon principal sera ouvert.

TRIFLUORURE DE BORE - BF_3 :

Le fluorure de bore est un gaz toxique et corrosif très avide d'eau qui n'a pratiquement aucune utilité dans un laboratoire d'amateur. Pour le préparer, on fait chauffer lentement 1 part de fluorure de calcium avec une part d'acide borique et 12 parts d'acide sulfurique. Quand on voit des bulles commencer à se dégager, on recueille le gaz, très dense, par simple déplacement d'air dans une bouteille bien sèche. Au contact de l'air humide, ce gaz produit des fumées blanches. Des substances comme par exemple certains papiers s'enflammeraient dans ce gaz qui a la propriété de leur extraire leur eau. J'avoue ne pas avoir obtenu des résultats de ce genre lors de mes propres expériences.

4.3. LE MATERIEL A UTILISER

Classiquement, les ouvrages de chimie indiquent que pour produire un gaz il suffit d'un vase quelconque muni d'un bouchon en caoutchouc à deux trous dont l'un d'eux laisse passer un entonnoir à robinet ordinaire tandis qu'un simple tube à dégagement sort du second trou et conduit éventuellement à un flacon laveur ou à une colonne à dessécher.

Dans la pratique, ce montage ne convient pas souvent. En effet, un bouchon en caoutchouc devient dur et cassant s'il est mis en contact prolongé avec des halogènes, des vapeurs d'acide nitrique et les différents composés oxygénés gazeux de l'azote. Mais il y a encore un autre inconvénients pratiques. Ainsi, lorsque le gaz produit doit passer ensuite dans d'importantes masses de liquides, une surpression peut se produire dans le flacon où le gaz est généré. Selon les cas, celle-ci peut alors s'opposer à l'écoulement du liquide hors de l'entonnoir à robinet ou, pire, forcer le dégagement du gaz à travers cet entonnoir en provoquant du même coup de dangereuses projections liquides.


Illustration 51

Pour ces raisons, Il convient d'utiliser dans tous les cas un autre type de matériel. Celui-ci comportera, en lieu et place d'un entonnoir à robinet ordinaire, un entonnoir cylindrique comportant un tube latéral reliant sa partie supérieure à la partie située entre son robinet et un rodage normalisé. Seul ce type d'entonnoir, une fois fermé par le bouchon rodé supérieur qui lui est associé, permet l'écoulement du liquide réactif même s'il existe une surpression dans le flacon auquel il est fixé. La surpression engendrée par le dégagement gazeux finira alors toujours par être suffisante pour permettre au gaz de repousser les liquides dans lesquels il devra successivement barboter. Cet entonnoir impose évidemment qu'il soit fixé soit sur un ballon à deux cols rodés (le second étant utilisé, au moyen d'une allonge spéciale tubulée, pour le dégagement du gaz), soit un erlenmeyer à filtration comportant un col rodé et dont le tube latéral sera alors utilisé pour le dégagement du gaz.

Cet accessoire étant assez coûteux, il peut être remplacé par un autre, beaucoup plus simple, qui permet d'y adapter un entonnoirs à robinet classiques pourvus d'un rodage mâle adapté à son rodage femelle. Il s'agit d'une simple allonge de distillation comportant un tube latéral auquel on peut relier la partie



Illustration 52

supérieure de l'entonnoir à l'aide d'un tuyau souple (Voir illustration 52). Le résultat est le même que celui fourni par l'entonnoir plus coûteux.

Dans de nombreux cas, le gaz est envoyé dans un liquide pour y barboter. Cela se fait habituellement dans un drechsel ; mais un tube en U convient également très bien, l'avantage pouvant être un meilleur brassage du liquide qui y est contenu.

Dans certains cas, il est nécessaire de disposer d'un volume de gaz enfermé dans un flacon, à savoir une grande éprouvette (dite éprouvette à gaz) ou même une bouteille, un ballon ou un erlenmeyer de volume assez important. Dans ces cas-là, comme on va le voir, on remplit ces flacons de deux manières différentes : soit par déplacement d'air, soit sur cuve à liquide...

4.3.1. RECUEILLIR UN GAZ PAR DEPLACEMENT D'AIR :

Lorsque le gaz est aisément soluble ou peut réagir avec certains liquides et qu'il est nettement plus lourd que l'air (ex : Cl_2, CO_2, HI, Hbr ou BF_3) on peut aisément le recueillir par déplacement d'air en le faisant « tomber » dans un flacon bien sec, tenu verticalement ouverture vers le haut. Un simple verre de montre, posé sur le goulot du flacon, suffit alors à boucher ce dernier. A l'inverse, avec des gaz plus légers que l'air comme l'ammoniac ou l'hydrogène, on peut les faire « monter » dans un flacon bien sec tenu verticalement mais dont l'ouverture est alors tournée vers le bas. On doit ensuite boucher le flacon à l'aide d'un bouchon adéquat jusqu'au moment de l'usage.

Il est bien évident que cette méthode n'est pas parfaite puisqu'elle n'assure pas un remplissage certain du flacon ; néanmoins, dans la pratique d'un laboratoire amateur, elle convient généralement bien.

4.3.2. RECUEILLIR UN GAZ PAR DEPLACEMENT D'UN LIQUIDE :

On peut aisément recueillir un gaz par déplacement d'un liquide lorsqu'on est certain qu'il ne réagira pas avec ce liquide ou qu'il ne s'y dissoudra pas. La technique consiste à faire arriver le gaz par le bas d'un flacon récepteur rempli de liquide et placé lui-même dans une cuve elle-même partiellement remplie du même liquide. Ainsi, à mesure qu'il remplit le flacon récepteur, le gaz chasse le liquide qui s'y trouve. Dans la pratique et pour de nombreux gaz, on utilise habituellement une cuve (qui peut être un simple grand plat ou même un aquarium de taille moyenne) qu'on remplit d'eau et dans laquelle on retourne une ou plusieurs éprouvettes à gaz ou de plus grands flacons eux aussi remplis d'eau. Pour le chlore, on utilise de l'eau fortement salée dans laquelle il ne peut se dissoudre. Le véritable problème consiste souvent à maintenir ces flacons pendant leur remplissage de telle sorte qu'ils ne glissent pas et ne se brisent pas. Souvent, on les tient manuellement, mais on perd ainsi l'usage d'une main et cela peut s'avérer problématique. Les anciens chimistes inventèrent donc deux accessoires astucieux qui ne se trouvent malheureusement plus dans la plupart des catalogues modernes de matériel de chimie. Le premier était une cuve en porcelaine ressemblant un peu à un sabot et conçue en son intérieur de telle sorte qu'on pouvait y poser en équilibre le flacon destiné à recevoir le gaz. Cette cuve était surtout précieuse lorsque le liquide choisi pour recueillir le gaz était du mercure. Sa forme interne permettait en effet d'économiser en volume pas mal de ce métal précieux. L'autre accessoire, beaucoup moins lourd et encombrant, était le « têt à gaz », à savoir une sorte de petite coupole creuse en terre cuite ou en porcelaine munie d'une fente et d'un trou pour permettre le passage du tube en verre par lequel arrivait le gaz. Cette coupole était simplement placée sur le fond de la cuve et on pouvait y déposer en équilibre stable les flacons destinés à recevoir le gaz. L'illustration 53 montre, à gauche, une cuve en porcelaine utilisée jadis et, à sa droite, un têt à gaz. La



Illustration 53

cuve, ici de taille moyenne, mesure déjà 33 centimètres de long. On réalise ainsi aisément l'avantage qu'offrait dans bien des circonstances le têt qui, lui, ne mesurait que 8 cm de diamètre (voire parfois moins) et était très léger. Un bon bricoleur peut, de nos jours, fabriquer aisément un tel têt à l'aide d'un matériau plus dense que l'eau. Il faut cependant signaler à présent une importante particularité propre aux expériences de jadis...

Les instruments utilisés par les chimistes de jadis étaient loin d'avoir l'étanchéité et la précision des instruments actuels. Pour effectuer des mesures délicates il importait donc d'en tenir compte. La solution fut de faire des expériences sur des volumes importants de matière afin de réduire le facteur d'imprécision des mesures. Je viens de signaler que la cuve en porcelaine de l'illustration 53 mesurait déjà 33 centimètres de long et n'avait pourtant qu'une taille moyenne par rapport à d'autres, bien plus grandes. Le poids des éprouvettes ou des flacons en verre massif que l'on utilisait avec de telles cuves suffisait à ce que les gaz qui les remplissaient au final ne les fassent pas basculer. Il en était de même avec les têt à gaz sur lesquels les flacons assez lourds restaient en parfait équilibre même lorsqu'ils étaient remplis de gaz. Aujourd'hui, les éprouvettes à gaz ou même certains flacons ne sont plus assez lourds pour rester posés en équilibre sur une cuve ou sur un têt dès lors qu'ils se retrouvent remplis non plus de liquide mais d'un gaz. Par conséquent, avec le matériel moderne, il est impératif de prévenir le basculement des flacons en cours de remplissage gazeux soit en les choisissant à parois très épaisse et lourds, soit en usant d'un procédé de fixation adéquat dans la cuve ou au-dessus de celle-ci.

5. PREPARATIONS UTILES DIVERSES

Voici quelques « recettes » et informations utiles pour préparer certaines substances, mélanges ou solutions minérales utiles ou indispensables.

REMARQUES AU SUJET DES SOLUTIONS MINERALES AQUEUSES :

On pourrait croire qu'il suffit de mélanger un sel dans de l'eau distillée pour obtenir une solution aqueuse de ce sel. Or, c'est un peu plus compliqué...

J'ai déjà expliqué la différence qui existe entre « eau distillée » et « eau déminéralisée » et j'ai dit que, pour l'usage en laboratoire amateur, une eau déminéralisée telle que celle utilisée par les pharmaciens convient parfaitement. Par commodité (et tradition), je continuerai néanmoins à employer le terme « eau distillée » pour désigner ce type d'eau. Il faut être conscient cependant que cette eau absorbe peu à peu l'oxygène et surtout le gaz carbonique de l'air. Elle s'acidifie ainsi au fil du temps et se transforme en quelque sorte en acide carbonique faiblement dilué capable alors de réagir avec certains sels. C'est particulièrement évident, par exemple, quand on prépare une solution d'un sel de cuivre, de plomb ou de manganèse ainsi qu'une solution de sel ferreux. En effet, à mesure qu'on procède à la dissolution de ces sels, on voit apparaître un « louche » ou même un précipité qui s'intensifie de plus en plus jusqu'à opacifier le liquide en lui donnant une couleur blanchâtre (sels de cuivre ou de plomb) brunâtre (sels de manganèse) ou jaunâtre (sels ferreux). Il se forme en effet un précipité de carbonate de cuivre, de plomb ou de manganèse dans les premiers cas et des sels ferriques dans le dernier. Le mieux, pour éviter ces inconvénients, c'est de faire bouillir au préalable l'eau distillée/ déminéralisée que l'on possède, d'y verser le sel tant que l'eau est encore chaude et boucher ensuite immédiatement le flacon. Mais comme ce flacon ne sera pas rempli à ras bord et qu'un peu d'air et de gaz carbonique s'y sera glissé, la solution en sera très légèrement affectée quand même. Et elle le sera de plus en plus à mesure que son utilisation périodique fera baisser le niveau du liquide dans le flacon, lequel se remplira donc toujours davantage de gaz carbonique. Voilà le genre de choses à propos desquelles les auteurs de livres de chimie ne mettent pas assez en garde !

Des moyens existent pour prévenir ce genre de problème. Par exemple, on peut verser une couche d'éther au-dessus de certaines solutions aqueuses, comme celle du sulfate de fer, et ne retirer des portions de cette solution qu'au moyen d'une pipette. Pour des solutions pouvant réagir avec l'oxygène, on peut remplir la partie aérienne du flacon au moyen de gaz carbonique. Bien entendu, ces moyens exigent des flacons fermant très hermétiquement.

Il faut également tenir compte que certaines solutions aqueuses ne peuvent être conservées longtemps et doivent donc toujours être utilisées fraîches. On peut citer comme exemples typiques la solution d'acide tartrique sur laquelle se forment rapidement des moisissures, mais aussi celles d'empois d'amidon, de permanganate de potassium ou d'acétate de plomb.

Enfin, certains sels ne supportent pas d'être mélangés à l'eau. Ils s'y transforment aussitôt et

donnent alors parfois des précipités. C'est le cas par exemple avec des sels comme le chlorure d'antimoine, le nitrate mercurique (mercure II) ou le chlorure stanneuxs (étain II) qui doivent être chacun dilués dans une eau acidifiée par le même acide que celui dont ils sont issus. Certaines solution se conservent quant à elles mieux si on leur ajoute une autre substance. C'est par exemple le cas pour le sulfate de fer qui se conserve mieux si on lui ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique ou pour les solutions d'acide tartrique ou citrique quand on ajoute un cristal de camphre dans le flacon. C'est enfin le cas pour certains liquides qui sont artificiellement stabilisés comme l'eau oxygénée.

PREPARATION DE HNO_3 NITREUX OU FUMANT :

L'acide nitrique fumant est difficile et dangereux à conserver. Comme il est peu utilisé, il vaut toujours mieux en préparer de petites quantités lorsqu'on prévoit d'en avoir besoin dans un délai rapproché.

Il faut pour cela prendre un certain poids de nitrate de potassium en ajoutant 3 gr d'amidon par 100 gr de nitrate. Placer le tout dans un appareil à distiller entièrement en verre. Y faire couler rapidement H_2SO_4 dans la même proportion que le nitrate multipliée par 1,5 ou 2. La réaction est immédiate, mais il faut ensuite monter rapidement la température pour distiller sans dépasser 125°.

On peut également utiliser $NaNO_3$, mais alors les proportions sont plutôt 25 gr $NaNO_3$ + 30 gr H_2SO_4.

Grâce à l'addition d'amidon, l'acide qui distille est fortement enrichi en NO_2. Ce que l'on obtient là est donc en fait un acide nitrique nitreux tout aussi efficace ou même plus efficace, bien souvent, que l'acide nitrique fumant ordinaire que peut fournir l'industrie. Si l'on veut un acide de composition idéale, il faut arrêter de recueillir le distillat bien avant que la réaction s'arrête.

Pour préparer l'acide fumant pur, on peut distiller HNO_3 ordinaire avec 3x son volume de H_2SO_4 concentré. On ne recueille que la moitié du HNO_3 de départ. Ce volume est ensuite mélangé à 1x son volume de H_2SO_4 concentré et distillé à nouveau. On ne recueille cette fois qu'un peu moins du volume de HNO_3 utilisé dans cette seconde partie de l'opération. C'est donc un procédé non seulement fastidieux mais coûteux, étant donné les quantités de produits à utiliser. Il ne doit donc servir que lorsqu'on peut se contenter d'une petite quantité d'acide pur.

Un autre mode de préparation, plus rentable mais plus complexe, est de distiller HNO_3 mélangé à du nitrate de potassium bien sec. Il faut, dans ce cas, nécessairement travailler à pression et à température aussi basses que possible, ce qui nécessite un matériel adéquat adapté au vide. En outre, il peut se produire de forts soubresauts dans l'appareil, d'où la nécessité d'employer un flacon réacteur ample et solide.

PREPARATION DE L'EAU REGALE :

On appelle « eau régale » un mélange $HCl+HNO_3$. Ce nom remonte à l'époque des alchimistes et même plus loin encore. C'est un des rares composés chimiques qui puisse « dissoudre » l'or. Pour le préparer, on mélange simplement 2 volumes de HCl pour 1 volume de HNO_3 ou mieux : 1 volume de HCl pour 3 de HNO_3. Le liquide jaunit puis rougit, tout en dégageant du chlore. Lorsqu'on y plonge de l'or, il se forme un mélange instable qu'on définit habituellement comme étant une solution d'acide chloroaurique.

La composition et la fabrication de l'eau régale varie d'un auteur à l'autre ; mais cela n'a pas lieu de retenir davantage notre attention ici. Ce qu'il faut retenir en effet, c'est qu'il s'agit d'un mélange qui ne se conserve pas et qui doit être utilisé le plus rapidement possible. Il ne faut jamais l'enfermer dans une bouteille en raison du dégagement de chlore qu'il produit en permanence. C'est un mélange que l'on utilise parfois pour nettoyer la verrerie de laboratoire et en particulier les entonnoirs en verre fritté.

Il existe une autre « eau régale » beaucoup moins connue que la précédente. Elle est obtenue par un mélange d'une part d'acide nitrique avec deux ou trois parts d'acide bromhydrique. Ce mélange jaunit rapidement puis devient rouge et dégage des vapeurs rouges de brome.

D'où une distinction à faire (et que peu d'auteurs font !) entre l'eau régale chlorhydrique et l'eau régale bromhydrique.

MELANGE H_2SO_4 + ALCOOL(S) :

Il arrive assez fréquemment, en chimie organique, que l'on soit obligé de partir d'un mélange entre H_2SO_4 et un alcool. Ce mélange doit impérativement s'effectuer comme suit : verser l'alcool dans un récipient refroidi énergiquement (bain de glace + sel). Y verser ensuite très lentement l'acide en agitant sans cesse. Ce mode opératoire est nécessaire afin d'éviter certaines réactions chimiques entre les deux substances, ce qui pourrait constituer une nuisance par la suite. Utiliser ce mélange au plus tôt car sa composition se modifie progressivement.

SOLUTION D'ACIDE BROMHYDRIQUE A 48% :

J'ai déjà indiqué précédemment comment obtenir une solution d'acide bromhydrique. Voici encore une autre méthode...
Dans un flacon contenant de l'eau de brome bien concentrée et maintenu à 0° dans un bain eau+glace, on fait passer à refus (c'est-à-dire jusqu'à cessation certaine de réaction) du SO_2. Le liquide va s'éclaircir jusqu'à devenir jaune pâle. Il contiendra alors un mélange d'acide bromhydrique et d'acide sulfurique en solution. Ce mélange est ensuite distillé et l'on recueille ce qui passe à 125°. Il s'agit là d'une solution d'acide bromhydrique à 48%. Elle se conserve longtemps dans un flacon brun bien bouché, contrairement à la solution d'acide iodhydrique qui se décompose toujours assez rapidement.

SOLUTION D'HYPOBROMITE DE SODIUM :

Première méthode :
On mélange un volume X d'une solution de NaOH de D = 1,33 au double de son volume d'eau et on y verse lentement un volume X/10 de brome en mélangeant bien (agitateur magnétique) et en maintenant très froid (glace pilée) afin d'éviter la formation de bromate.

Deuxième méthode :
On commence par dissoudre 7,7gr de NaOH dans 80 ml d'eau et on laisse refroidir. On place dans une fiole jaugée de 100ml, on ajoute 1,9 cm^3 de Br_2, on complète en eau jusqu'au trait de jauge puis on agite sur agitateur magnétique. Lorsque tout le brome a disparu, la solution est prête à l'emploi.

REMARQUE : la solution doit avoir une couleur jaune or. On doit la placer au frais dans une bouteille en verre brun bien étanche et protégée de la lumière ; mais même en prenant ces précautions elle ne se conserve pas longtemps. Il vaut donc toujours mieux l'utiliser assez rapidement, voire fraîchement préparée.

NITRATE MERCUREUX :

Pour le préparer, on laisse agir un excès de mercure dans une solution HNO_3 étendue de moitié son volume d'eau et refroidie dans de la glace. On fait cela au grand air car d'abondantes vapeurs rutilantes dangereuses à respirer se dégagent. On laisse agir jusqu'à ce qu'il se forme des cristaux blancs et on conserve ainsi après avoir enlevé le mercure. Ces cristaux peuvent se dissoudre dans un peu d'eau chaude mais se dissocient en cas de volume d'eau trop important. Il vaut mieux les dissoudre dans HNO_3. Une telle solution acide peut être davantage diluée dans l'eau par la suite.

Un auteur préconise la méthode suivante pour obtenir le sel à l'état solide : mélanger 30 gr de Hg avec 50 ml de H_2O puis ajouter 50 ml HNO_3 à 53%. En fin de réaction, chauffer légèrement. Si tout le Hg n'a pas disparu ou s'il se forme une coloration ou un précipité jaune d'oxyde de Hg, ajouter une goutte de HNO_3. Ensuite, chauffer lentement jusqu'à ce que la solution soit réduite à 20 ml. Laisser refroidir puis placer dans un bain de glace pour précipiter le maximum de sel puis ajouter deux fois le même volume d'acétone glacée. Ensuite laisser sécher les cristaux obtenus à l'air libre et sur papier filtre.

REMARQUE : Le nitrate mercureux devient « réactif de Millon » lorsqu'il est préparé comme suit : mélanger 10ml de Hg à 188 ml de HNO_3 (d = 1,42). Chauffer légèrement à la fin si nécessaire puis diluer le liquide vert dans deux fois son volume d'eau. Une substance organique chauffée à 50-55° avec ce réactif donne un précipité rouge brique si elle contient de la tyrosine (qu'on trouve dans les bananes, les amandes et le lait...).

NITRATE MERCURIQUE :

Pour le préparer, on fait agir le mercure sur HNO_3 à chaud puis on évapore jusqu'à consistance sirupeuse. Ne pas respirer les gaz rutilants qui se dégagent en abondance.

MELANGE SULFOCHROMIQUE (ACIDE CHROMOSULFURIQUE) :

Ce liquide sert surtout à nettoyer la verrerie. On mélange 80 gr de H_2SO_4 concentré à 270 gr de H_2O et on y fait dissoudre 60 gr de $K_2Cr_2O_7$. Ce liquide qu'il est préférable de conserver en flacon plastique est aussi mobile que l'eau. A la longue, des cristaux peuvent s'y déposer. Un auteur conseille de porter 500 ml de H_2SO_4 concentré à +/- 150° jusqu'à ce que les premières vapeurs blanches apparaissent puis d'ajouter par petites quantités le dichromate réduit en poudre jusqu'à obtention d'un liquide sirupeux (il faut dans ce cas +/- 80 gr de dichromate). Ce mélange est nettement plus délicat à utiliser en raison des dangers du mélange de l'acide concentré avec de l'eau. Je ne conseille donc pas son emploi.

ANHYDRIDE CHROMIQUE (OXYDE DE CHROME VI) :

Dans un erlenmeyer, on prépare une solution saturée de bichromate de potassium puis on y verse, par petites portions et en agitant sans cesse, un volume d'acide sulfurique concentré égal à une fois et demie le volume précédent. Le mélange s'échauffe beaucoup et il est judicieux de le refroidir périodiquement. L'anhydride chromique commence à se former quand on constate que la couleur du liquide change brusquement et qu'il y apparaît de nombreux petits cristaux d'un rouge tirant sur le mauve. On continue à ajouter un excès d'acide, qui ne nuit en rien, puis on filtre rapidement sur un entonnoir muni d'une plaque en verre fritté placé sur un erlenmeyer à filtration dans lequel on réalise un vide moyen. Il est très difficile d'obtenir le produit sec et on doit l'enfermer dans un flacon bien hermétique car l'anhydride chromique absorbe aisément l'humidité de l'air et s'y dilue. Il est bien évident que cet anhydride reste ainsi souillé d'acide sulfurique. Certains auteurs recommandent pour la cause de procéder à un lavage par HNO_3 jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de réaction à $BaCl_2$ (mettant en évidence l'ion sulfate) et de chauffer ensuite jusqu'à disparition des vapeurs. Mais étant donné que l'anhydride se décompose à la chaleur, il y a un risque certain d'agir ainsi et l'on se retrouve donc alors avec un anhydride souillé d'acide nitrique. La seule solution pour obtenir cet anhydride parfaitement sec consiste à l'acheter tel quel dans le commerce spécialisé.

POTASSE ALCOOLIQUE :

Il faut dissoudre +/- 40 gr de KOH dans 40 à 50 ml d'eau puis ajouter 1 litre d'alcool à 97°. On laisse décanter pendant 3 jours pour laisser tomber au fond le carbonate de potassium présent et on transvase. A conserver peu de temps à l'abri de la lumière et de l'air dans des flacons en PVC noirs car, au fil des jours, la solution s'altère en devenant brunâtre.

CHAUX SODEE ET CHAUX POTASSEE :

On « éteint » de la chaux vive avec une solution d'hydroxyde de sodium concentrée (1 part de solution hydroxyde pour 2 parts de chaux vive) puis on chauffe au rouge dans un creuset d'acier ou de porcelaine pour chasser complètement l'eau. On enferme ensuite dans un flacon en PVC bien hermétique car ce mélange absorbe fortement le gaz carbonique. La « chaux potassée » s'obtient d'une manière semblable en remplaçant l'hydroxyde de sodium par de l'hydroxyde de potassium.

SOLUTION DE SULFATE ou CHLORURE FERREUX :

Même à l'état cristallin le sulfate ferreux est de conservation difficile. En effet, au contact de l'air il se transforme rapidement en jaunissant. C'est un produit peu coûteux et qu'il est aisé de se procurer dans les jardineries car il sert encore souvent pour combattre les mousses. Le mieux est d'en acheter sous emballage plastique transparent en s'assurant alors que les cristaux d'un vert tendre ne présentent pas des agglomérats jaunes ou bruns, ce qui témoignerait de l'impureté de l'ensemble. Dès lors que le sachet est ouvert pour en extraire une portion des cristaux, il faut absolument conserver le reste dans un flacon

dont le col peut recevoir un robinet rodé permettant d'y faire le vide.
Le sulfate ferreux tout comme le chlorure ferreux (moins commun) ne se conservent pas mieux en solution puisque là aussi ils se transforment aisément en sels ferriques sitôt qu'ils sont en contact avec l'air. Voici cependant deux méthodes pour conserver ces solutions à l'état ferreux.
Première méthode :
On commence par faire bouillir de l'eau complètement déminéralisée pour la priver de l'air qui y est dissout et on la verse ainsi, non refroidie, dans une bouteille qu'on remplit jusqu'à un niveau élevé. On ajoute ensuite quelques gouttes d'acide sulfurique concentré puis le sel ferreux. On termine en remplissant d'eau chaude jusqu'au col puis en fermant hermétiquement. En refroidissant, le niveau de liquide baisse. Lorsque la bouteille est bien froide, on l'ouvre rapidement et on y verse une couche de +/- 5mm d'éther avant de refermer hermétiquement. Cette couche d'éther a pour fonction d'empêcher l'air d'entrer en contact avec la solution de sulfate ferreux. Ainsi préparée, cette solution est susceptible de bien se conserver. Pour l'utiliser, il faudra l'extraire de la bouteille à l'aide d'une pipette adéquate et rajouter chaque fois un peu d'éther afin que toute la surface du liquide soit bien protégée d'un contact avec l'air. Si on ne dispose pas de flacons fermant hermétiquement, on peut remplacer l'éther par de la paraffine liquide, laquelle ne provoque aucune pression dans le flacon en cas de hausse de la température dans le local. Néanmoins, en cas de transfert d'une petite partie de la solution dans un autre flacon, la paraffine a pour inconvénient de s'attacher aux parois extérieures des pipettes et risque de couler en même temps que la solution de sulfate ferreux, alors que l'éther s'évapore très rapidement.
Deuxième méthode :
On commence par dissoudre une petite quantité de sulfate ferreux impur (pouvant contenir du sulfate ferrique) dans de l'eau, celle-ci ne nécessitant même pas d'avoir été bouillie au préalable pour en enlever l'oxygène. On obtient ainsi une solution trouble et jaunâtre. On y fait ensuite barboter à refus du SO_2 puis on ferme le flacon et on attend. Peu à peu, la solution s'éclaircit par décantation et prend la couleur vert tendre habituelle d'une solution de sulfate ferreux. Il n'y a plus qu'à la verser dans une bouteille plus petite en prenant soin que le dépôt jaune brunâtre ne s'y verse pas. La grande quantité de SO_2 contenue en solution suffira à lui conserver ses propriétés indéfiniment. Cette solution, qui n'est pas à proprement parler constituée de sulfate ferreux, conviendra cependant parfaitement dans beaucoup de cas pour les expériences démonstratives faisant appel en principe à une solution pure de sulfate ferreux. Elle peut par exemple servir de substitution à la véritable solution aqueuse de sulfate ferreux dans un cadre pédagogique.

La préparation d'une solution ayant la plupart des propriétés du chlorure ferreux peut se faire également à l'aide du SO_2 en utilisant, au départ, le très commun chlorure ferrique.

Dans l'enseignement, on remplace souvent la solution de sulfate ferreux par une solution de sulfate ferreux ammoniacal dont le sel, à l'état cristallin, se conserve aisément sans qu'il soit nécessaire de le protéger de l'action de l'air. Cependant, ce sel ne convient pas à toutes les expériences que l'on peut faire avec le sulfate ferreux et en particulier celles où interviennent des composés chlorés.

Ici se pose un problème à la fois déontologique et pédagogique : dans les cas cités ci-dessus où, dans une école, un enseignant utilise un sel pour en remplacer un autre, il lui appartient d'informer (ou non) ses élèves, du « truc » utilisé. Certains « mensonges pédagogiques » peuvent parfois être utiles... mais un temps seulement ; car sinon la confiance entre élèves et professeur peut s'en trouver détruite.

SOLUTION DE SULFURE DE SODIUM OU D'AMMONIUM :

On part d'une solution de NaOH ou de NH_4OH, selon ce qu'on veut obtenir au final. On la divise d'abord en deux parties plus ou moins égales, l'une étant en effet de 5 à 10% plus grande que l'autre. On fait passer H_2S à refus dans la plus petite des deux solutions. Il s'y forme ainsi un hydrogénosulfure incolore mais sentant fortement l'oeuf pourri, le liquide retenant encore une certaine quantité de H_2S dissout et l'hydrogénure se décomposant par hydrolyse au contact de l'humidité de l'air. On verse ensuite dans cela la seconde partie de la solution de départ que l'on avait gardée jusque-là de côté. Il se forme alors une solution théoriquement neutre d'un sulfure incolore (S^{-2}) mais dans laquelle une petite quantité d'alcali prédomine pourtant. Cette solution doit être conservée dans des flacons en PVC fermant hermétiquement, et ce, afin de prévenir tout contact avec l'air et parce que la solution alcaline attaquerait le verre à la longue en l'opalisant. En dépit de toutes les précautions qu'on peut prendre, cette solution finit toujours par se dégrader et c'est pourquoi il vaut mieux l'utiliser quand elle a été récemment préparée. La dégradation se signale par une couleur devenant de plus en plus jaunâtre (apparition de polysulfure) puis par un dépôt de soufre solide. Telle qu'elle, cette solution est alors idéale pour dissoudre le soufre

pouvant adhérer aux parois des flacons où ont eu lieu des réactions chimiques diverses engendrant l'apparition de ce métalloïde. Une telle solution peut être obtenue plus rapidement en ajoutant dès le départ un peu de soufre dans la solution de sulfure théoriquement neutre.
A ce qui précède il faut encore ajouter deux choses importantes. La première, c'est qu'il est préférable de faire passer H_2S dans la solution en refroidissant cette dernière (on place simplement le flacon dans un récipient contenant un mélange eau/glace). La seconde, c'est que la solution de départ ne doit pas être trop concentrée. En effet, plus elle serait concentrée et plus il faudrait de H_2S pour opérer la formation de l'hydrogénosulfure. Mais, surtout, il y aurait risque que le liquide finisse par se prendre en une masse solide de cristaux qui s'opposerait à une réaction bien complète.
Une dernière remarque s'impose. Au départ, on veillera à remplir aussi haut que possible le flacon contenant la solution venant d'être préparée. En effet, cette solution s'altère au contact de l'air en absorbant son oxygène. Ceci se produira de plus en plus à mesure que l'on utilisera le contenu du flacon et que l'espace d'air au-dessus de la solution augmentera. Si le flacon est bien hermétique, il y a de fortes chances qu'il se déformera compte tenu de la dépression interne qui se fera en même temps que l'oxygène sera absorbé. On veillera donc à ce que cette déformation n'entraîne pas la fêlure du flacon. Une couche de paraffine liquide permettra d'éviter que la solution réagisse avec l'air contenu dans le flacon (voir ci-dessus ce qui a été dit à ce sujet à propos du sulfate de fer).

CHLORURE DE CUIVRE (I) et (II) SECS OU EN SOLUTION :

Première méthode :
On fait chauffer 1 partie de sulfate de Cu (II), 1 partie de Cu, 2 parties de NaCl et 10 parties d'eau distillée, le tout étant acidulé de quelques gouttes de HCl. On laisse bouillir jusqu'à décoloration du liquide ou plus souvent jusqu'à ce qu'il reste une couleur tirant entre le vert et le brun. Ce liquide, encore chaud, est alors versé dans 20 fois son volume d'eau bouillie au préalable (pour la priver d'air) qui aura été acidulée de 1/20e de HCl. Le chlorure cuivreux CuCl blanc précipite immédiatement et tombe rapidement au fond du flacon. On décante et on reverse à nouveau une grande quantité d'eau bouillie froide afin de bien laver le sel de ses impuretés. On laisse à nouveau décanter, on retire un maximum d'eau et on dissout immédiatement ce sel soit dans HCl, soit dans NH_4OH.

En ce qui concerne la solution chlorhydrique : théoriquement incolore, elle devient rapidement brun verdâtre en réagissant avec l'air. Il est conseillé de la conserver dans un flacon bien fermé rempli de tournure de cuivre non tassée. Si la présence de ce cuivre fait que la solution se décolore, ce n'est alors que mieux. Mais, à la longue, elle peut parfois se transformer en solution chlorhydrique de chlorure de cuivre (II) verte.

En ce qui concerne la solution ammoniacale : théoriquement incolore, elle aussi vire rapidement au bleu en réagissant avec l'air qu'il n'est guère possible de chasser de l'ammoniaque du commerce. Une solution pour éviter ce bleuissement consiste à ne pas diluer le sel dans l'ammoniaque liquide, mais à faire barboter du gaz ammoniac dans l'eau bouillie dans laquelle on a lavé au final le précipité. Encore faut-il travailler, dès le départ, en atmosphère de CO_2 ! Une autre possibilité, plus simple, est, là encore, de conserver cette solution bleuie dans un flacon bien bouché rempli de tournure de cuivre non tassée. Elle y devient alors peu à peu incolore. Cette solution de chlorure cuivreux ammoniacal est le réactif par excellence de l'acétylène par formation d'un précipité rouge brique d'acétylure de cuivre.
ATTENTION : ne jamais laisser sécher ce précipité car il pourrait exploser quasi spontanément.

Pour obtenir le chlorure cuivreux sec, on procède comme suit : lorsque le chlorure cuivreux a été précipité par beaucoup d'eau bouillie, on laisse décanter puis on retire un maximum d'eau en la versant et, ensuite, on touche la masse avec un filtre qui, par capillarité, « aspire » une bonne partie de l'eau restante. On verse ensuite par-dessus de l'alcool absolu qui absorbe à son tour l'eau. On décante à nouveau, on retire un maximum de liquide et on reverse de l'alcool absolu. Et ainsi de suite, plusieurs fois jusqu'à disparition probablement complète de l'eau. Enfin, on réduit au maximum la quantité d'alcool et on verse, cette fois, de l'éther. On laisse à nouveau décanter, on retire un maximum d'éther mélangé d'alcool et on reverse de l'éther pour laisser à nouveau décanter. On procède ainsi plusieurs fois dans le but d'ôter désormais tout l'alcool. Au final, on laisse rapidement évaporer l'éther afin d'obtenir le sel sec. On peut faciliter cette évaporation et éviter le contact avec l'air en faisant passer sur l'éther un courant de CO_2 bien sec .

Il faut encore signaler que dans l'expérience ci-dessus, si l'on remplace NaCl par KBr on obtient du bromure de Cuivre (I).

Deuxième méthode :
On peut tout aussi bien faire chauffer Cu en excès dans HCl liquide additionné de quelques gouttes de HNO_3. On ajoute périodiquement un peu de HCl et quelques gouttes de HNO_3. On obtient ainsi directement une solution d'une couleur vert-brun qui est du chlorure cuivreux en solution dans HCl. Si, dans le liquide qu'on a laissé refroidir, on fait passer Cl_2, on obtient alors du chlorure cuivrique (II).

Troisième méthode :
Une autre manière de procéder, très simple, est de préparer deux solutions saturées d'égal volume, l'une de NaCl et l'autre de $CuSO_4$. On les mélange. On obtient alors un liquide vert composé à la fois de sulfate de sodium et de chlorure cuivreux en solution. Si on verse ce liquide dans beaucoup d'eau bouillie additionnée d'un peu d'acide acétique, le CuCl blanc se précipite.

Quatrième méthode :
On prépare un flacon de 1/2 litre d'eau dans laquelle on dilue de fortes quantités de $CuSO_4$ et de NaCl, sans trop s'occuper des concentrations. On obtient ainsi un liquide d'une belle couleur verte. On y fait passer SO_2 à refus. La solution se colore en brun. Il suffit de la verser dans une grande quantité d'eau bouillie au préalable et refroidie puis additionnée d'un peu d'acide acétique pour voir se déposer une grosse quantité de chlorure cuivreux blanc insoluble.

CARBONATE DE CUIVRE :

- Dans un ballon où l'on a versé une solution de sulfate de cuivre, on verse peu à peu une solution de carbonate de sodium ou de potassium. Il se forme un précipité bleu clair et beaucoup de CO_2, en se dégageant, fait mousser le liquide. Après avoir laissé reposer le précipité, on ajoute un peu de solution de carbonate alcalin si le liquide qui surnage est encore coloré en bleu par du sulfate de cuivre. Il est cependant préférable de décanter à plusieurs reprises et de poursuivre cette opération successivement dans d'autres vases afin d'être certain, un moment donné, de ne pas ajouter trop de solution alcaline. On rassemble enfin toute la masse précipitée et on décante une fois encore puis on lave à l'eau pour enlever ce qui n'a pas été précipité. On peut ensuite faire bouillir le précipité qui va alors devenir vert. C'est alors le pigment vert malachite qui fut utilisé jadis par les peintres.
L'expérience peut s'arrêter là. Mais on peut également ajouter progressivement HCl de telle manière que le précipité se dissolve. Quand il est presque entièrement dissout, on décante pour recueillir le liquide vert émeraude obtenu qui sera à son tour dilué dans l'eau et deviendra bleu. On aura obtenu cette fois du chlorure de cuivre (II) qu'on pourra, si on le désire, laisser cristalliser par évaporation.

CHLORURES D'ETAIN (Chlorure Stanneux $SnCl_2$ et Chlorure stannique $SnCl_4$) :

On laisse réagir de l'étain en excès dans HCl concentré en chauffant un peu, par intermittence. Lorsque la réaction est achevée, on fait bouillir pour chasser HCl en surplus. On conserve tel quel ou on étend, avec 4 fois le même volume d'eau acidulée de 1/20 HCl. Le flacon de conservation doit contenir un peu d'étain et être exempt d'air. Ce chlorure stanneux se transformera cependant progressivement en chlorure stannique en absorbant l'oxygène contenu dans l'air ou l'eau.

Le chlorure stannique se prépare en faisant passer Cl_2 bien sec sur de l'étain chauffé dans un tube à boule en verre muni à son extrémité d'un rodage normalisé auquel est fixé une allonge conduisant à un flacon bien refroidi. Dès que l'étain s'est « enflammé », on peut arrêter de chauffer, la réaction continuant d'elle-même. Le liquide qui « distille » a été appelé « liqueur fumante de Libavius » du nom du chimiste (1555 - 1616) qui le décrivit et parce qu'il émet de forte vapeurs blanches au contact de l'air humide. Il est d'un emploi moins fréquent que la solution acidulée de chlorure stanneux dont question ci-dessus.

SULFOCARBONATE (THIOCARBONATE) DE POTASSIUM OU SODIUM :

Première méthode :
Dissoudre 50 gr de KOH dans 200 ml de H_2O et faire deux parts légèrement inégales. Saturer la plus petite avec H_2S puis mélanger la seconde à la première. On a ainsi obtenu une solution de sulfure de K (voir ci-dessus cette préparation pour plus de précisions). On ajoute alors 30 gr de CS_2 et on laisse agir une nuit. On chauffe ensuite à reflux pendant une heure et on laisse reposer. Les cristaux de sulfocarbonate se déposent. Ils sont solubles dans H_2O

QUE SIGNIFIE : CHAUFFER A REFLUX ?

Il s’agit de chauffer un liquide dans un flacon surmonté d’un réfrigérant vertical ouvert à l’air libre mais bien refroidi en continu de telle sorte que les vapeur retombent (refluent) sans cesse dans le flacon. De cette manière, bien que le liquide ne cesse de bouillir, son volume total ne diminue pas.

Deuxième méthode :
On commence par préparer une solution de monosulfure de sodium (voir page 72) puis on ajoute CS_2 dans la proportion de 8 parties pour 11 de monosulfure. On plonge aussitôt dans un bain d’eau à 40-50° et on place le tout sur agitateur magnétique afin d’agiter fortement. Peu à peu on voit se développer une couleur rouge. Quand cette couleur est bien intense, on décante dans une ampoule à robinet et on élimine tout ce qui n’est pas de cette couleur. Comme telle, cette solution risque d’être toujours mélangée à du monosulfure. Elle n’est donc à recommander qu’à des fins démonstratives.

Remarque : pour obtenir le sel plus pur, on peut partir d’une solution de NaOH dans l’alcool. Mais il faut veiller à ce que cette solution ne soit pas trop concentrée car si c’est le cas il faudra mélanger avec beaucoup de CS_2. Ce mélange se fait sur agitateur magnétique. Progressivement, la couche jaune vient surnager. On fait alors s’évaporer rapidement le surplus de CS_2. Cette opération peut se faire à l’air libre en s’aidant simplement d’un ventilateur ou d’un sèche cheveux réglé sur la position « froid ».

Troisième méthode :
Dans un flacon fermant hermétiquement, on place moitié sulfure de carbone et moitié solution aqueuse d'hydroxyde de potassium ou d'hydroxyde de sodium. On agite et on laisse reposer. Au fil des heures, une coloration du sulfure de carbone (plus léger) apparaît. En 24h elle devient déjà orange ou rouge-orange par apparition de sulfocarbonate.

SULFOCARBONATE D'AMMONIUM :

On commence par saturer de NH_3 bien desséché une certaine quantité d'alcool absolu placée dans une grande ampoule à décanter. Ensuite, on y verse une quantité de sulfure de carbone équivalente à 1/10 du volume d’alcool primitivement utilisé. On ferme l’ampoule et on la retourne à l’envers, robinet ouvert. On mélange en secouant brièvement mais pas trop énergiquement. On ferme le robinet et on redresse l'ampoule qu’on ferme cette fois à l'aide d'un bouchon traversé par un tube de sûreté. Le liquide devient de plus en plus jaune, s'échauffe, puis donne enfin un précipité cristallins couleur jaune soufre de sulfocarbonate d'ammonium (voir illustration 54). La réaction peut être progressive ou tumultueuse, selon la température. Certains auteurs recommandent de placer l'ampoule dans la glace fondante mais cela n’est pas vraiment nécessaire. Lorsque la réaction est terminée, on laisse s'écouler le surplus de liquide, on lave deux ou trois fois à l'éther et on laisse encore s'écouler le surplus.



Illustration 54

Le précipité peut être dissout immédiatement dans l'eau, l'ether surnageant éventuellement s'évaporant en quelques secondes à l'air libre. Cette solution ne se conserve pas. Elle rougit puis brunit assez rapidement. Il faut donc toujours l'utiliser fraîchement préparée. C'est pourquoi il vaut mieux conserver le précipité sous une abondante couche d'ether pour ne l'utiliser qu'au fur et à mesure des besoins en le retirant alors de son flacon à l'aide d'une pipette modifiée de telle sorte qu'elle présente un tube très court à large ouverture se détachant d'un centimètre à peine de son ampoule cylindrique (voir illustration 55).

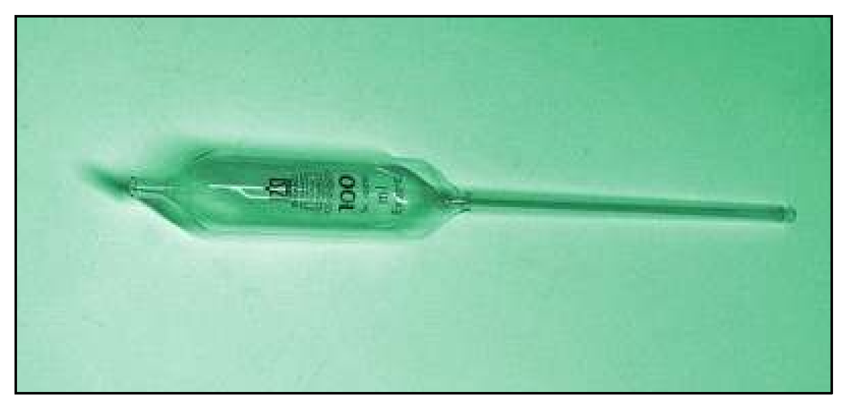


Illustration 55
Pipette à prélèvements réalisée au départ d'une pipette de 100 ml

Il est impossible d'obtenir ce sulfocarbonate à l'état solide car plutôt que de se cristalliser il se transformerait rapidement en libérant H_2S.

On obtient également de beaux cristaux de sulfocarbonate d'ammonium en utilisant, au départ, de l'alcool à 90-94° plutôt que de l'alcool absolu. Dans ce cas, la réaction est plus lente et les cristaux ne se forment qu'au bout d'une heure ou davantage.

SULFOCYANURE (SULFOCYANATE OU THIOCYANATE) DE SODIUM OU DE POTASSIUM :

Ces sels constituent, par excellence, le réactif des sels ferriques avec lesquels ils donnent une coloration rouge sang. Ils peuvent se préparer de deux manières différentes.

Première méthode :
Dans un creuset en porcelaine, on fait chauffer du cyanure de sodium. Quand il commence à fondre, on y verse un excès de soufre en poudre. Le soufre s'enflamme en dégageant pas mal de SO_2. On touille le mélange à l'aide d'une baguette (agitateur) en verre et on coupe le chauffage. On verse, sans trop tarder, le liquide encore enflammé dans de l'eau distillée (une couche de 3 cm) puis on filtre. On peut également récupérer de la substance utile en lavant le creuset refroidi avec un peu d'eau. On obtient ainsi une solution parfaite pour l'usage auquel elle est destinée.
ATTENTION : cette solution aqueuse ne se conserve pas. La présente méthode ne convient donc que pour un usage relativement rapide.

Deuxième méthode :
Dans un creuset en porcelaine, on mélange 46 parts de ferrocyanure de potassium, 32 parts de soufre et 17 parts de carbonate de potassium. On chauffe au rouge jusqu'à ce que le mélange, devenu liquide, dégage des bulles. On retire de la flamme, on laisse refroidir et on concasse. On place dans de l'alcool éthylique, on porte à ébullition quelques minutes par un bain marie, puis on laisse refroidir. Le sulfocyanure se dépose alors en cristaux incolores.
ATTENTION : la solution aqueuse de ce sel ne se conserve pas. A l'état solide, il est de surcroît déliquescents. Certains chimistes choisissent donc de conserver le sulfocyanure de potassium dans la solution alcoolique de sa préparation pour ne le dissoudre dans l'eau qu'au moment nécessaire. On peut bien entendu le conserver dans un récipient parfaitement hermétique dans lequel on a placé une petite boule perforée contenant un produit absorbant l'humidité (le silicagel convient parfaitement).

6. GRANDE SOLUBILITE DE CERTAINS GAZ

Une expérience célèbre touchant la solubilité de certains gaz dans l'eau est celle qui fut nommée « la fontaine ». Souvent décrite dans la littérature, elle consiste, en gros, à retourner sur une cuve à eau un ballon préalablement rempli de NH_3 ou de HCl à l'état gazeux. Les premières gouttes d'eau montant dans le tube qui ferme le ballon étant censées dissoudre tout le gaz, le vide qui en résulte aspire avec violence, dit-on, le reste de l'eau, formant ainsi une sorte de fontaine au sein même du ballon. Malheureusement, cette expérience fonctionne en général assez mal et n'est pleinement démonstrative que pour ceux se contentant d'approximations. En effet, la plupart du temps, le ballon dans lequel monte l'eau ne se remplit qu'à moitié. On est loin d'avoir démontré ainsi que la grande solubilité du gaz dans l'eau engendre un vide poussé dans le ballon ! Ce problème vient du fait qu'il est très difficile, pratiquement, de remplir complètement un ballon de NH_3 ou de HCl par simple déplacement d'air. Ce qu'on obtient dans le ballon n'est en effet jamais qu'un mélange du gaz avec de l'air. L'explication qui va suivre indique le moyen de réussir parfaitement cette expérience.

Il convient d'utiliser un montage comprenant, en gros, un flacon générateur de gaz flanqué du matériel nécessaire à sa parfaite dessiccation, une grande cuve contenant de l'eau colorée par un indicateur de PH adéquat et un cylindre creux transparent, placé verticalement, d'un diamètre de 3 à 5 cm et d'une hauteur de plus ou moins 40 cm. C'est ce cylindre qui sera l'élément principal de l'expérience. Le gaz, parfaitement desséché au préalable par les moyens adéquats, viendra remplir le cylindre vertical en arrivant par son sommet s'il s'agit de NH_3 et par sa base s'il s'agit de HCl. Voici précisément la manière d'opérer avec NH_3...

Le cylindre vertical étant fermé à ses deux extrémités par un bouchon en caoutchouc percé de deux trous, on y fera arriver le gaz par un robinet en verre (robinet d'arrivée) glissé dans un des deux trous du bouchon supérieur. Le gaz étant plus léger que l'air descendra progressivement dans le cylindre, le remplira et en sortira par un tube en verre passant au travers de l'un des deux trous du bouchon inférieur. Ce tube sera lui aussi muni d'un robinet (robinet de sortie) raccordé à un tuyau souple dirigé vers une cheminée d'évacuation ou une hotte.

Le second trou du bouchon inférieur laissera passer un tube en verre qui s'élèvera à +/- 8 cm dans le cylindre vertical et qui sera quelque peu effilé à son sommet. Ce tube en verre sera relié par un tuyau souple mais à paroi solide (genre tuyau pour vide) à la cuve d'eau dans laquelle il pénétrera profondément. Son extrémité, dans la cuve, sera munie non pas d'un robinet d'arrêt mais d'un bouchon en caoutchouc (ce qui permettra une rentrée d'eau plus rapide lorsque ce bouchon sera ôté). Le second trou du bouchon supérieur laissera quant à lui passer un entonnoir à robinet dans lequel on aura placé un peu d'eau.

L'expérience proprement dite comportera trois étapes successives bien distinctes :

A) Les deux robinets (d'entrée et de sortie) étant en position ouverte, on fera arriver NH_3 par le haut du cylindre vertical et on laissera se produire cette circulation gazeuse un bon moment afin de s'assurer que tout l'air qui était emprisonné dans l'ensemble du montage (y compris le générateur et le dessiccateur) soit complètement éliminé et qu'il n'y ait donc dans le cylindre que du NH_3. A ce moment-là, on fermera les robinets d'entrée et de sortie du gaz et on débranchera immédiatement le générateur de gaz du reste du montage afin que le surplus de gaz qui continuera d'être encore produit puisse se dégager librement. Ce générateur de gaz sera alors mis de côté dans un endroit bien ventilé.

Remarque : il ne sera pas nécessaire de déplacer le générateur de gaz si on utilise un robinet à trois voies comme robinet d'arrivée du gaz dans le cylindre et si ce robinet permet de dévier le gaz produit par le générateur vers une hotte ou une cheminée d'aspiration.
B) Le cylindre vertical étant donc rempli de NH_3, on y fera tomber deux ou trois gouttes d'eau au moyen de l'entonnoir à robinet fixé dans le bouchon supérieur. On aura soin de manipuler le robinet de l'entonnoir avec beaucoup de précaution afin que la totalité de l'eau s'y trouvant ne soit pas aspirée d'un coup. Les deux ou trois gouttes suffiront en effet à dissoudre le NH_3 emprisonné dans le tube, y créant ainsi une forte dépression.
C) C'est alors seulement qu'on débouchera l'extrémité du tuyau souple plongeant dans la cuve à eau. L'eau sera alors aussitôt aspirée dans le cylindre, avec un bruit perceptible de succion et montera pratiquement jusqu'au sommet de celui-ci. Le sommet ne sera pas exactement atteint parce que le tube reliant le cylindre à la cuve d'eau contenait lui-même de l'air. Plus courte sera donc la longueur de ce tube moins d'espace libre d'eau subsistera dans le cylindre.
Il a été dit plus haut que l'eau de la cuve devrait contenir un réactif coloré adéquat. L'expérience est en effet encore plus démonstrative lorsque l'on observe un changement de couleur marqué de l'eau dès lors qu'elle pénètre dans le tube et entre en contact avec l'eau ammoniacale.

On s'inspirera de ce qui vient d'être décrit pour réaliser le même type d'expérience avec HCl en tenant compte que ce gaz étant plus lourd que l'air il doit pénétrer de préférence par le bas du cylindre et non par le haut afin d'en chasser tout l'air qu'il peut contenir.

Il tombe bien entendu sous le sens que le cylindre principal de même que les tubes souples, les robinets et tubes en verre utilisés dans le montage, doivent être, au départ, parfaitement secs. On aura donc soin de boucher le tube souple aboutissant dans la cuve à eau avant de le plonger dans celle-ci.

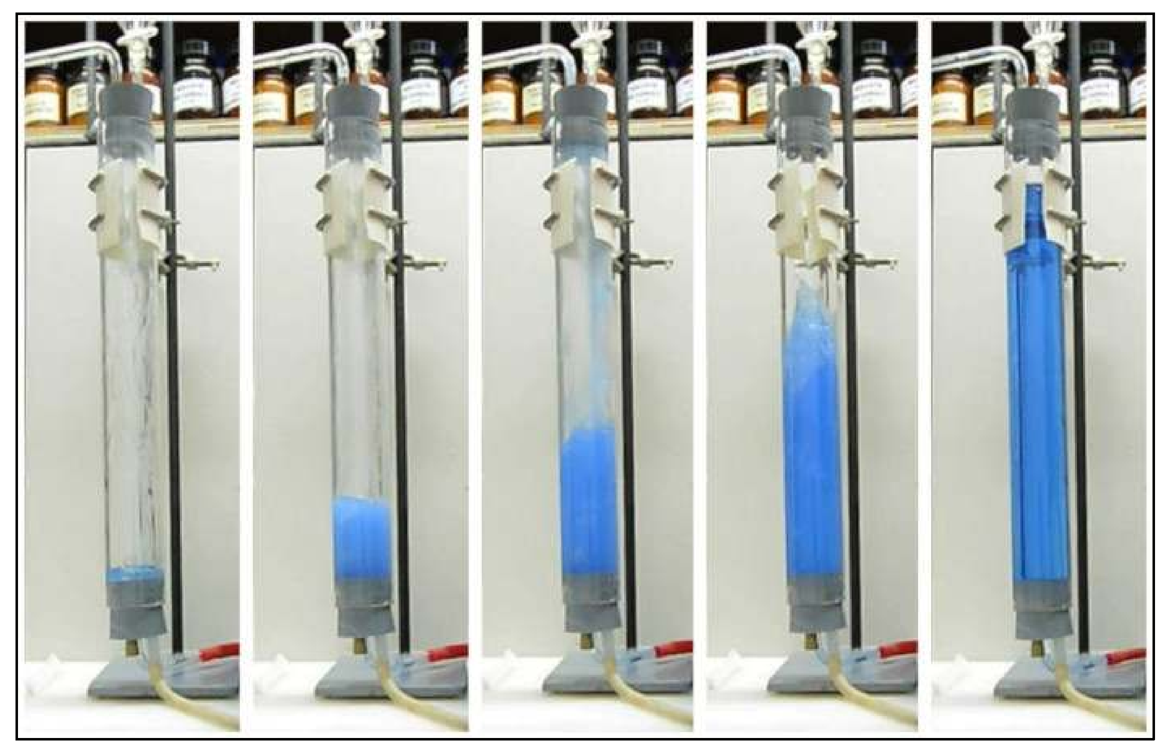


Illustration 56

Le lecteur attentif aura compris que, dans cette expérience, le tube vertical fonctionne un peu à l'image d'une classique ampoule à gaz, à savoir un cylindre muni d'un robinet à chacune de ses extrémités. De fait, l'expérience peut être réalisée avec une telle ampoule remplie préalablement de NH_3 ou de HCl. Ces ampoules ont cependant généralement un volume relativement limité et l'expérience pourrait alors ne pas être bien visible d'un public assez nombreux. Toutefois, elles se prêtent assez bien pour montrer le changement de couleur d'un réactif coloré au contact de l'eau chargée désormais de NH_3 ou de HCl.

L'illustration 56 montre un résumé photographique de l'expérience qui peut être réalisée dans un cylindre à l'aide de NH_3 et d'eau additionnée de bromothymol tandis que l'illustration 57, page suivante,

montre l’expérience qui peut être réalisée avec le même gaz à l’aide d’une ampoule plongée dans de l’eau additionnée de phénolphtaléine.

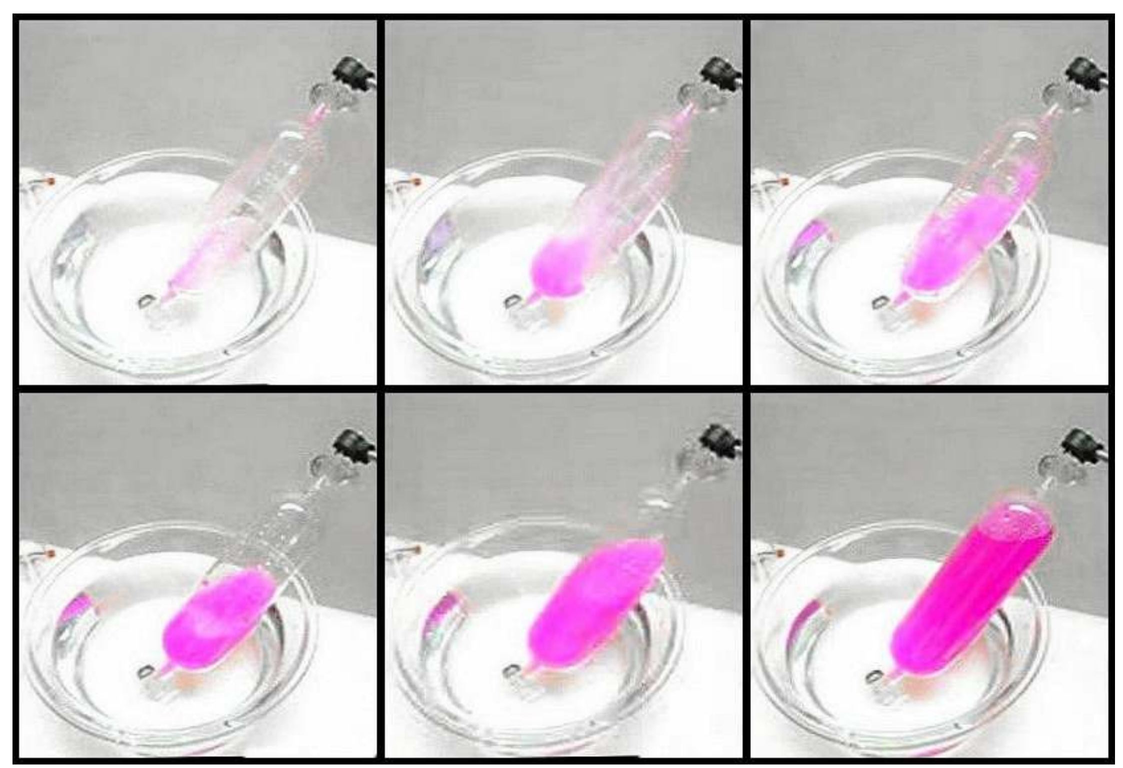


Illustration 57

AUTRE EXPERIENCE DE SOLUBILITE D’UN GAZ :

- On remplit de chlore un flacon d’au moins deux litres et on y laisse tomber un cube de glace. Aussitôt, on bouche le flacon à l’aide d’un bouchon à un trou laissant passage à un thermomètre qui marquait jusque-là la température du local et du flacon. On peut constater que le cube de glace fond plus rapidement qu’un autre du même volume placé dans un flacon identique au premier et ne contenant que de l’air. On remarque également un léger abaissement de température au thermomètre. Cette expérience n’est pas vraiment significative et ne constitue qu’une simple curiosité de laboratoire.

- On prend une série de tubes en U dans lesquels on verse de l’eau bouillie et refroidie à l’abri de l’air de telle manière que le niveau de cette eau dépasse légèrement celui du sommet de la courbe du tube. Ensuite, on fait barboter dans chacun différents gaz : NH_3, HCl, HI, HBr, H_2S, CO_2, et SO_2. On teste ensuite le PH de ces liquides au moyen de tigettes. On constate ainsi que les six derniers donnent un PH acide tandis que le premier donne un PH très basique. On fait ensuite bouillir tous ces liquides, un à un, et on teste à nouveau leur PH. On constate que certains redeviennent pratiquement neutres tandis que d’autres non.

7. COMBUSTION D'UN GAZ

UNE PRECAUTION ESSENTIELLE

La plupart des gaz combustibles détonnent plus ou moins violemment s'ils sont mélangés d'air lorsqu'on les met au contact d'une flamme. Une précaution essentielle avant de présenter à une flamme un flacon générateur d'un gaz combustible est donc d'attendre qu'il soit sans aucun doute purgé de tout l'air qu'il pouvait contenir.

AMMONIAC :

Il existe des cas particuliers où certains gaz non combustibles peuvent néanmoins brûler. Tel est le cas de l'ammoniac. Pour le montrer, on procède comme suit...

- Dans une éprouvette d'une vingtaine de centimètres de hauteur et d'un diamètre de plus ou moins 25mm, on verse de l'ammoniaque concentrée sur 6 à 7 cm de hauteur. Par un tube arrivant jusqu'au fond de l'éprouvette, on fait arriver un courant régulier d'oxygène. Après un court moment, on place une flamme à l'embouchure de l'éprouvette. Soit il se produit une flamme qui peut descendre jusqu'au niveau du liquide, soit on entend une sorte d'aboiement semblable à celui que donne le mélange d'hydrogène et d'oxygène quand il est enflammé à l'embouchure d'une petite éprouvette (voir illustration 58).

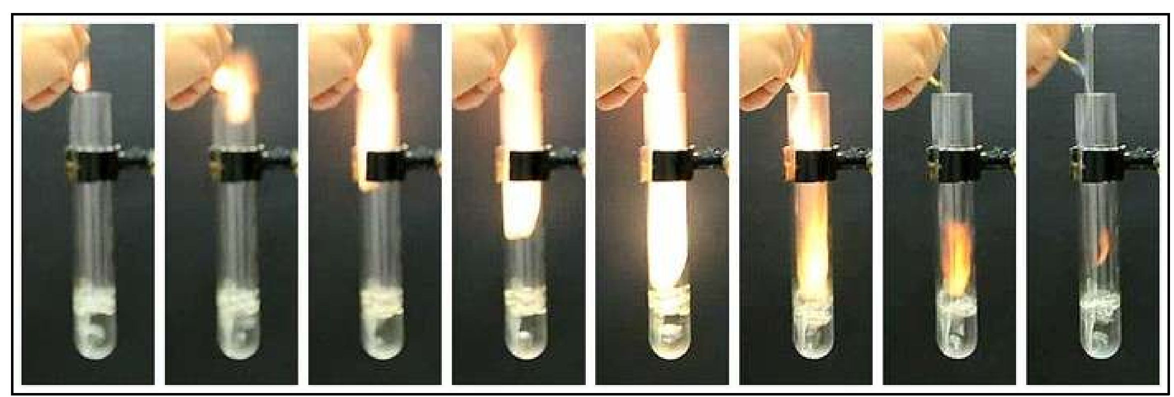


Illustration 58

HYDROGENE :

- L'expérience la plus classique que l'on puisse faire avec l'hydrogène consiste à en remplir un peu une éprouvette en la tenant inclinée, vers le haut, en face du tube d'où se dégage le gaz. On la place ensuite aussitôt devant une flamme et l'on entend alors une sorte d'aboiement unique causé par la mini explosion que l'hydrogène cause lorsqu'il est mélangé à de l'air et enflammé, voire même simplement chauffé. D'où l'importance de TOUJOURS BIEN PURGER de bout en bout un appareillage contenant de l'hydrogène avant de le faire chauffer à un endroit précis ou de placer une flamme à son extrémité. Dans ces cas-là, le port de lunettes spéciales ou d'un masque protégeant bien le visage est toujours d'une nécessité absolue.

- La seconde expérience très classique que l'on peut faire avec l'hydrogène consiste à gonfler, grâce à lui, des bulles de savon. On utilise généralement pour cela une pipe en terre ou en PVC trempant dans un mélange constitué d'eau, de détergent et d'un peu de glycérine. On observe que les bulles s'élèvent rapidement, ce qui démontre que ce gaz est beaucoup plus léger que l'air. On peut également enflammer les bulles en approchant d'elles un briquet. Cette expérience demande un peu de dextérité.

- Lorsque le flacon où il est produit est bien purgé de son air, on enflamme l'hydrogène sortant du tube de dégagement qui a été effilé sous forme de bec. La flamme est bleue, peu visible. On place une petite cloche au-dessus de cette flamme, sans que celle-ci, très chaude, approche de trop près la cloche qui pourrait éclater. On voit des gouttelettes d'eau se former et couler le long des parois de la cloche. On évitera de poursuivre trop longuement cette expérience car la flamme de l'hydrogène est si chaude qu'elle pourrait faire fondre le tube en verre et obturer celui-ci.

- Voici comment réaliser l'expérience dite de *l'harmonica chimique*. On allume l'hydrogène à l'extrémité d'un tube en verre placé verticalement et qui mesure au moins cinquante centimètres de long. Autour de ce tube et de la flamme qui le couronne, on fait monter et descendre verticalement un tube en verre de plus ou moins cinq centimètres de diamètres et de 40 à 50 cm de long tenu en main en sa partie haute. Selon qu'on soulève ou qu'on abaisse ce tube par rapport à la flamme, il se produit des sons divers engendrés par les mouvements de l'air dans le tube. La flamme, elle, varie peu en intensité et en apparence. Si cette expérience fut jadis parfois appelée *l'orgue chimique* c'est parce que d'habiles manipulateurs semblent l'avoir réalisée à l'aide de plusieurs tubes à la fois, produisant ainsi un ensemble de sons différents considérés comme harmonieux. Un auteur a jadis signalé que la même expérience pouvait être réalisée en remplaçant l'hydrogène par du monoxyde de carbone. Les essais que j'ai pu effectuer ainsi furent négatifs, même en utilisant différents diamètres de tubes (de 1 à 5 cm). Cet échec s'explique à mon avis par la température de la flamme du monoxyde de carbone qui est de très loin inférieure à celle de l'hydrogène et qui engendre donc beaucoup moins de turbulences gazeuses dans le tube. Reste à savoir si cet auteur a réellement obtenu des résultats positifs ou s'il a cru qu'on en obtiendrait... Suspecter dans ce cas (une fois de plus) une simple vue de l'esprit se justifie à mon avis par le fait qu'aucun autre auteur (à ma connaissance) n'a signalé que l'expérience de l'harmonica chimique pouvait être réalisée également à l'aide de monoxyde de carbone.


Illustration 59

- On remplit de chlore un flacon en verre solide ayant la forme d'une bouteille ou d'un erlenmeyer et dont la capacité est de 1 à 2 litres. Le remplissage se fait par simple déplacement d'air, le chlore étant plus lourd que l'air et coloré, ce qui permet de visualiser l'avancement de l'opération. On bouche le flacon à l'aide d'un simple verre de montre quand il est visible qu'il plein de chlore. On prépare ensuite un petit générateur d'hydrogène au moyen d'un ballon dans lequel on place HCl et quelques morceaux de zinc. Lorsque ce ballon est bien purgé de l'air qu'il contenait au départ, on enflamme l'hydrogène qui en sort par un long tuyau courbé vers le bas et on plonge ce tuyau enflammé dans le flacon de chlore. Le bruit de l'orgue à hydrogène se fait entendre, l'hydrogène continuant à brûler dans le chlore, mais avec une flamme cette fois plus visible. Après un moment, on retire le tube enflammé et on bouche à nouveau le flacon où se trouvait le chlore au départ, non sans y avoir ajouté un peu d'eau à l'aide d'une pissette. On mélange bien cette eau dans le flacon puis on ouvre ce dernier afin de laisser s'échapper ce qui pourrait rester de

chlore. Un essai au nitrate d'argent indique la présence d'un chlorure. Un papier réactif indique que le liquide est fortement acide. Il s'est en effet formé du HCl. Si d'aventure, pour une raison quelconque, la flamme de l'hydrogène vient à s'éteindre dans le flacon de chlore, il faut alors IMMEDIATEMENT retirer le tube d'arrivée d'hydrogène hors de ce flacon, sous peine d'y engendrer un mélange qui deviendrait dangereusement explosif à la seule lumière (voir page 83).


Illustration 60

- De la même manière, on enflamme l'hydrogène à l'extrémité d'un tube d'où il se dégage et on plonge cette fois ce tube dans un flacon rempli de vapeurs de brome. L'hydrogène continue à flamber, mais avec une flamme jaune peu visible (illustration 60). En même temps, en lieu et place des vapeurs de brome oranges on voit apparaître des vapeurs blanches qui sont dues à la réaction de HBr sur l'air humide. Lorsque les vapeurs oranges ont presque complètement disparu, on verse un peu d'eau dans le flacon, on agite et on constate qu'elle est d'un PH acide.

- On fait passer un courant d'hydrogène par un petit ballon à col large muni d'un bouchon à trois trous. Par le premier trou on fait arriver le gaz jusqu'au fond du ballon tandis que par le second on le fait sortir par le haut du flacon. Le troisième trou accueille un petit entonnoir à robinet fermé dont la partie sous le robinet est remplie d'eau (pour éviter un apport d'air lorsque le robinet sera ouvert, car cela pourrait engendrer une explosion). La partie supérieure de l'entonnoir contient un peu de benzène. Lorsque tout l'appareil est bien purgé d'air, l'hydrogène est enflammé à la sortie du petit ballon. La flamme est peu visible. Dans le ballon, on fait alors couler l'eau puis quelques gouttes du benzène. Aussitôt la flamme de l'hydrogène devient très claire, jaunâtre et fuligineuse.

MONOXYDE DE CARBONE :

- Tout comme le mélange air-hydrogène, le mélange air-monoxyde de carbone explose dès lors qu'il est mis au contact d'une flamme. On attend donc qu'un flacon dans lequel est produit du monoxyde de carbone soit bien purgé de l'air qu'il pouvait contenir pour présenter une flamme à l'extrémité de son tube de dégagement. On constate alors la couleur bleue pâle de la flamme.

ACETYLENE :

- Après que le flacon où il est produit soit bien purgé de l'air qu'il pouvait contenir, l'acétylène s'échappant par un tube de dégagement effilé est enflammé. On constate que cette flamme est bien visible, d'un jaune rougeâtre et qu'elle répand d'abondantes fumées noires qui, recueillies dans une cloche ou sur la surface d'une assiette, se révèlent être du carbone. A l'aide d'une poire en caoutchouc, on insuffle lentement de l'air au niveau même de la base de la flamme, juste à la sortie du tube. On constate alors que cette flamme devient bleue et moins fuligineuse. Le mélange acétylène-oxygène est le principe de certains chalumeaux. Comparer avec le fonctionnement du bec bunsen (combustion du méthane).

CHLORURE D'ETHYLE (OU CHLOROETHANE) :

- Préparé par l'action du sel sur un mélange d'alcool éthylique avec H_2SO_4, le chlorure d'éthyle peut être enflammé directement à sa sortie du flacon réacteur. On peut également le récupérer dans un piège à gaz bien refroidi puisqu'il se liquéfie à 11° et enflammer ensuite le liquide obtenu versé dans un mini cristallisoir. Dans les deux cas, on peut constater que cette combustion engendre d'assez fortes quantités de HCl gazeux en ouvrant à proximité de la flamme un flacon d'ammoniaque : aussitôt de fortes fumées blanches se forment. En passant très rapidement dans la flamme un papier réactif mouillé, celui-ci indiquera une forte acidité. Dans un laboratoire amateur, ce gaz n'offre guère d'autre intérêt expérimental.

8. REACTIONS DES GAZ ENTRE EUX

AVEC AU MOINS UN HALOGENE :

- La réaction du brome avec SO_2 peut être réalisée très facilement en phase liquide. Pour ce faire, on verse une ou deux gouttes de brome dans une solution aqueuse de SO_2 (acide sulfureux H_2SO_3). Le brome disparaît aussitôt en se décolorant. Il s'est formé de l'acide sulfurique et de l'acide bromhydrique.

- Dans un grand erlenmeyer de 2 litres, on fait couler des vapeurs rouges de brome puis on bouche avec un bouchon à 2 trous. Par un des trous on fait arriver NH_3 au moyen d'un tube qui plonge très bas dans le vase (NH_3 étant très léger il n'irait pas seul dans le fond). Il se forme aussitôt un nuage blanc de bromure d'ammonium. L'expérience est sans danger.
Une autre manière de procéder est de laisser s'écouler un peu de brome liquide dans le vase pendant qu'y passe en continu le NH_3. On utilise pour cela un entonnoir à robinet. Le nuage blanc n'en est que plus épais et sort cette fois par un troisième trou percé dans le bouchon. Ce nuage peut être amassé/récupéré sous forme d'une poudre blanche dans un grand flacon adjacent refroidi. La poudre blanche (bromure d'ammonium) peut être ensuite dissoute dans l'eau.
Une troisième manière de réaliser cette expérience consiste à faire entrer en contact, dans un même flacon, NH_3 et Br_2 gazeux, ce dernier pouvant être obtenu en faisant barboter de l'air dans un flacon de brome liquide.

- L'expérience précédente peut être conduite avec un résultat pratiquement identique en utilisant cette fois le mélange NH_3-HBr.

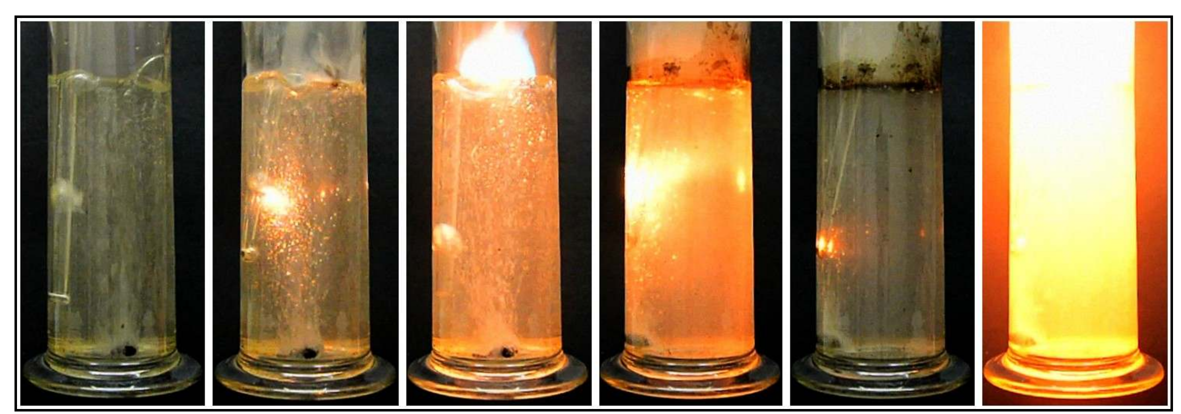
- Pour conduire sans danger ou difficulté le mélange entre l'acétylène et le brome on doit procéder comme suit : faire barboter l'acétylène directement dans de l'eau de brome ou un peu de brome sous une couche d'eau. Le liquide se décolore et il y a formation d'une substance complexe oléagineuse.

- La réaction du chlore avec l'acide bromhydrique n'est pas aisée à conduire en milieu gazeux. On la réalisera donc plutôt avec au moins une solution aqueuse de l'un de ces deux gaz. Voir ce qui est dit à ce sujet au chapitre 9.3.

- La rencontre du chlore et de l'hydrogène est toujours explosive lorsqu'ils sont tous deux à l'état gazeux, sauf en lumière très atténuée. Voici comment procéder pour ne pas courir de grands risques...
Dans une longue éprouvette pleine d'eau renversée sur une cuve, faire arriver H_2 afin de la remplir au tiers. Puis, tout en travaillant désormais avec un éclairage aussi faible que possible, couvrir l'éprouvette d'un tube opaque et y faire arriver une quantité identique de Cl_2. Emporter le tout au soleil et retirer d'un coup brusque le tube opaque. Si la lumière solaire est forte, cela engendrera une vive explosion quasi instantanée. L'éprouvette pourra être propulsée hors de la cuve et il ne faut donc surtout pas se trouver dans la trajectoire probable qu'elle suivra. La cuve elle-même pouvant être brisée par le choc, il est recommandé d'utiliser de préférence une cuve métallique. La plus grande sécurité est obtenue quand on place l'ensemble cuve-éprouvette dans un local très sombre puis qu'on éclaire à distance l'éprouvette au

moyen d'un miroir réfléchissant la lumière solaire. Voilà malheureusement une expérience décrite dans nombre de manuels de chimie sans que les auteurs insistent assez sur sa dangerosité et les précautions absolument indispensables qui doivent l'accompagner.

- La rencontre entre le chlore et l'acétylène est également explosive ; mais il existe certaines méthodes qui permettent d'effectuer cette combinaison sans aucun danger.
On utilise par exemple un vase allongé, solide, comportant une large ouverture (genre éprouvette à pied non graduée) et d'un diamètre d'au moins 4 centimètres. On y verse de l'eau sur au moins dix à douze centimètres de hauteur. Dans cette eau, on fait plonger un tube relié à un appareil producteur de chlore. On lance le dégagement de chlore de manière à ce qu'il soit continu mais pas trop rapide. Quand ce gaz lourd, reconnaissable à sa couleur verdâtre, arrive à l'extrémité du tube à dégagement qui plonge dans l'eau, on laisse tomber dans celle-ci un morceau de carbure de calcium de la taille maximale d'une noisette. Au départ, il peut se produire une légère explosion ; mais ensuite, compte tenu du débit régulier de chlore et d'acétylène, on peut voir des quantités d'étincelles ou de flammes se produire dans l'eau ou à sa surface. Lorsque l'on coupe l'appareil producteur de chlore et que le débit du gaz ralentit, on peut observer que les flammes se produisent alors au niveau même de l'ouverture du tube en verre. Lentement, du carbone se forme et surnage. Attention : à certains moments, une flamme assez importante peut jaillir et illuminer tout l'appareil (illustration 61).


Illustration 61

Une autre manière de procéder consiste à faire barboter de l'acétylène dans de l'eau de chlore. C'est moins spectaculaire et moins joli car il n'y a pas de flammes mais une abondante production de carbone tandis que l'eau se charge en HCl.
Dérivé de cette méthode un autre procédé consiste à jeter un morceau de carbure de calcium directement dans de l'eau de chlore.
On peut également jeter un petit morceau de carbure de calcium dans un flacon rempli de chlore et dans lequel on avait versé au préalable un tout petit peu d'eau.
Enfin, une manière spectaculaire mais sans aucun danger de réaliser la combinaison entre les deux gaz consiste à jeter un morceau de papier filtre imbibé d'eau de chlore dans un flacon préalablement rempli d'acétylène. Le papier s'enflamme immédiatement tandis que les parois du flacon se tapissent de carbone.

- Prendre un grand ballon tricol qu'on place sur agitateur magnétique. Y verser 3 cm d'épaisseur d'eau ordinaire teintée en orange par une solution de rouge congo. Par un tube on y fait arriver H_2S et par un autre Cl_2. Il faut faire arriver H_2S d'abord car Cl_2 seul risquerait de détruire la coloration originelle du colorant. Très vite, les deux gaz se combinent et forment HCl. L'indicateur rouge devient bleu. Si Cl_2 est en excès, le bleu se décolore. Une couche de S se dépose sur les parois du ballon. J'ai déjà dit qu'un tel dépôt peut aisément être nettoyé à l'aide d'une solution de polysulfure d'ammonium.

- On dresse une éprouvette remplie d'eau salée sur une cuve elle-même remplie de la même eau, laquelle dissout très peu le chlore. Par dessous, on remplit l'éprouvette de chlore jusqu'au tiers. Ensuite, on remplit un autre tiers de l'éprouvette au moyen de méthane recueilli, par exemple, directement à la canalisation de gaz naturel fournissant le labo. On dépose enfin la cuve et l'éprouvette en plein soleil ou devant une lampe UV. Progressivement, les deux gaz se combinent et l'eau monte dans l'éprouvette.

- On prend un ballon à trois cols dans lequel on met de l'eau jusqu'au tiers. Au moyen de tubes en verre

courbés, on fait arriver Cl_2 par le premier col et SO_2 par le second, de telle manière que les deux gaz se rencontrent sous l'eau. On peut également utiliser un agitateur magnétique afin que les bulles puissent se combiner aisément dans le vortex aqueux. Le troisième col du ballon sert à l'évacuation. Afin de bien doser l'arrivée des gaz, on peut préparer Cl_2 en milieu liquide (eau de javel + HCl) et utiliser un agitateur magnétique pour doser le dégazage. Le liquide du ballon tricol va s'échauffer et des vapeurs blanches vont apparaître. On recueille ensuite le liquide du tricol et on le teste au moyen de chlorure de baryum et de nitrate d'argent qui donneront un précipité. Il s'est en effet formé de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique.
La même réaction peut être obtenue d'une manière un peu différente en faisant barboter du chlore dans une solution aqueuse de SO_2 (acide sulfureux) qui s'échauffera.

- Dans un ballon tricol fixé dans une cuve d'eau glacée et illuminé par une lampe UV, on place 5 gr de camphre. Par le premier col on fait arriver du SO_2 desséché par passage dans H_2SO_4. Le camphre commence à se liquéfier. Par le second col, on fait alors arriver du Cl_2 bien desséché par passage dans un autre flacon de H_2SO_4. A partir de ce moment, les deux gaz doivent arriver lentement et en proportions identiques. Peu à peu, la quantité de liquide augmente dans le ballon. Il se forme du chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2. Tel quel il est cependant souillé de camphre. Versé dans l'eau avec prudence, le chlorure de sulfuryle réagit fortement en donnant HCl et H_2SO_4 aisément identifiables l'un et l'autre.

AVEC AU MOINS DU SO_2

- Dans un grand flacon tricol où on a mis un peu d'eau, on fait arriver à la fois du SO_2 et du H_2S. Une couche de soufre se dépose sur les parois et il se forme de l'eau. L'illustration 62 montre le flacon tel qu'il se présente à la fin de l'opération. Cette réaction ne se produit cependant qu'en présence de traces d'eau. Au départ, on doit donc placer en conséquence quelques gouttes d'eau dans le flacon plutôt que de faire barboter les gaz dans l'eau où ils sont partiellement solubles.
L'expérience peut également se réaliser, de manière bien visible, avec des solutions aqueuses ou, mieux, des solutions alcooliques des deux gaz.



Illustration 62

- L'expérience suivante est un grand classique de la chimie minérale. Elle nécessite une certaine dextérité. Faire appel à une tierce personne qui pourra aider dans les manipulation peut être utile. Il faut disposer soit d'un ballon de 2,5 litres au moins à très large col, soit d'un ballon de 2 litres au moins à 3 ou 5 cols. Commencer par placer des bouchons perforés traversés par quatre tubes en verre dont trois qui s'arrêteront chacun au milieu de la panse du flacon et un quatrième qui s'arrêtera nettement plus bas. Le premier tube sera ensuite relié à un générateur de SO_2 (sulfite de sodium + H_2SO_4). Le second à un générateur de NO (Cuivre + acide nitrique). Quant au troisième, il suffira de le relier à une poire en caoutchouc anti-retour permettant d'insuffler de l'air ou, à défaut, à un mini compresseur (du genre de ceux qu'on utilise pour aérer l'eau des petits aquariums) muni d'un interrupteur à pédale. Le quatrième tube, descendant plus bas que les autres, servira simplement au dégagement des gaz. Avant de commencer l'expérience proprement dite, il faut verser un peu d'eau au fond du ballon et la chauffer légèrement. Prendre garde à ce que l'ouverture inférieure du tube servant au dégagement des gaz soit située nettement au-dessus du niveau atteint par l'eau. On fait d'abord arriver du NO dans le ballon. Au contact de l'air contenu là, ce gaz rougit. On fait ensuite arriver le SO_2. L'atmosphère du ballon redevient incolore. C'est alors qu'il faut insuffler de l'air ordinaire, afin que la panse du ballon se colore à nouveau en rouge. Et ainsi de suite on insuffle de l'air afin que la panse du ballon se colore et se décolore alternativement. Dans ces conditions, on voit se former progressivement des cristaux blancs sur la paroi du ballon. Ce sont les cristaux des chambres de plomb de l'industrie productrice d'acide sulfurique. Le ballon chauffe beaucoup durant toute l'expérience. On arrête celle-ci quand on estime que les parois du ballon sont assez recouvertes de cristaux et on débranche alors l'ensemble des appareils et tuyaux. En mettant en contact les cristaux avec l'eau tout en remuant légèrement le ballon, on peut constater qu'il y a un nouveau dégagement de NO_2 car le ballon se colore à nouveau en rouge. Lorsque tous les cristaux ont été « nettoyés » de la paroi interne du ballon, on verse le liquide dans un flacon. On mesure son PH au moyen d'un indicateur sur tigette et on y ajoute du chlorure de baryum. Le PH est très acide et il se

forme un précipité de sulfate de baryum. La conclusion de ces deux dernières observations est que de l'acide sulfurique s'est formé et s'est dissout dans l'eau. Comme l'expérience nécessite deux générateurs de gaz (SO_2 et NO) qui puissent fournir des gaz pendant plusieurs minutes, il faut prévoir des quantités de réactifs suffisantes et des volumes d'appareils en conséquence. Cette expérience montre en petit ce qu'il se passe en grand dans les usines où l'on fabrique de l'acide sulfurique, à savoir un des composés essentiels de la chimie moderne. Elle est expliquée dans tous les bons manuels mais rarement réalisée devant des élèves compte tenu de la dextérité nécessaire pour régler les débits de chacun des gaz intervenants. Quelques auteurs ne craignent cependant pas de compliquer encore les choses en ajoutant un cinquième tube par lequel peut pénétrer de la vapeur d'eau, laquelle remplace alors l'eau située au départ dans le ballon. Le rôle de cette vapeur est de « lessiver » périodiquement les parois du ballon afin d'accumuler au fond de celui-ci davantage d'acide sulfurique. La réalisation de l'expérience étant déjà assez compliquée sans cela, ce dernier perfectionnement est certainement peu souhaitable et, en tout cas, parfaitement inutile d'un point de vue démonstratif et pédagogique.

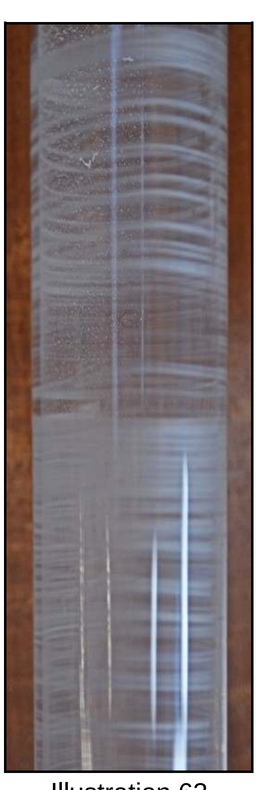
AVEC AU MOINS DE L'AMMONIAC

- Par un col d'un ballon tricol on fait arriver du gaz carbonique au préalable lavé dans un peu d'eau et desséché ensuite dans une colonne à chlorure de calcium. Par le col opposé au premier on fait arriver du gaz ammoniac préalablement bien desséché par un passage dans une colonne contenant de la chaux vive. Le troisième col du ballon est fermé par un bouchon laissant passer un tube permettant le dégagement des gaz en surplus. Il est important que ce tube soit d'un diamètre d'au moins 8mm car sinon il pourrait se boucher. La rencontre des deux gaz produit en effet rapidement une fumée blanche constituée d'une poudre fine qui se dépose progressivement sur les parois du ballon et dans le tube à dégagement. Il s'agit de carbonate d'ammonium. Lorsque le ballon est devenu opaque à force d'être recouvert de cette substance, on arrête l'expérience, on démonte les générateurs de gaz et on laisse couler 2 ou 3 ml d'eau dans le tricol. Testée, cette eau se révèle alors très basique. Au contact de l'eau, il s'est formé du sesquioxyde d'ammonium utilisé, entre autres, dans l'industrie pâtissière comme poudre à lever. Dans la mesure du possible, pour que cette expérience donne les meilleurs résultats, il convient de faire arriver dans le ballon moitié moins de CO_2 que de NH_3.

- Dans un ballon tricol plongé dans un mélange de glace et sel, on fait arriver H_2S et NH_3 tous deux bien desséchés. En se mélangeant, ces deux gaz produisent une fine couche blanche qui tapisse les parois du flacon et dont la composition varie selon que l'un ou l'autre gaz est en excès par rapport à l'autre. Si il y a présence d'une légère humidité dans le flacon ou dans les gaz, le dépôt tire alors sur le jaune-vert.
On peut encore faire réagir HN_3 et H_2S en commençant par dissoudre NH_3 dans de l'alcool éthylique puis en y faisant barboter H_2S. Les parois du flacon se tapissent alors de cristaux d'hydrosulfure d'ammonium.

- Dans un ballon tricol plongé dans la glace, on fait arriver à la fois du SO_2 et du NH_3 bien secs. Il se forme une vapeur blanche puis un corps solide jaune terre de sienne d'une composition variable en fonction des proportions des deux gaz (acide amido-sulfureux ou amidosulfite d'ammonium). Si le ballon n'était pas plongé dans la glace, on constaterait un échauffement de ses parois et le corps solide irait se déposer dans la tubulure de dégagement, plus froide, chose qu'il faut évidemment éviter. On peut également montrer l'élévation de température en bouchant le troisième col du ballon par un bouchon à deux trous, le premier laissant passage à un thermomètre et le second à un tube de dégagement.

- On prend un long tube en verre (plus ou moins un mètre) d'un diamètre d'au moins trois centimètres et on le maintient en position verticale à l'aide d'un statif et d'une pince adéquate. En haut, on place un tampon imbibé d'ammoniaque puis on ferme avec un bouchon. En bas, on place un tampon imbibé de HCl et on ferme également à l'aide d'un bouchon. Longtemps il ne se passe rien parce que HCl est un gaz lourd et NH_3 un gaz léger. Mais si le tube est refroidi extérieurement par des glaçons, il se forme dans celui-ci des courants aériens qui vont brasser les deux gaz, lesquels réagiront alors ensemble en figeant leurs mouvements sous forme de traînées blanches de chlorure d'ammonium (voir illustration 63). On peut également faire l'expérience en tenant le tube en position horizontale et en plaçant au préalable, tout au long, un ruban de papier réactif


Illustration 63

humide acheté en rouleau. La coloration du papier permettra de suivre le déplacement des deux gaz, NH_3 se déplaçant généralement plus rapidement. Enfin, l'expérience peut être conduite en commençant comme précisé au départ, puis en inversant brusquement le tube de manière à placer le tampon de NH_3 en bas et celui de HCl en haut. Dans ce dernier cas, la rencontre des deux gaz est rapide et bien visible sous forme d'un nuage paraissant tomber en longtemps de haut en bas.

AUTRES GAZ

- On prend une ampoule à gaz munie d'un robinet à chacune de ses extrémités. On y fait passer un peu de NO qui, au contact de l'air se trouvant dans l'ampoule, donne un mélange gazeux rouge. On ferme les deux robinets et on place cette ampoule dans le surgélateur. Au bout de quelques minutes, sa couleur est devenue moins rouge. Il suffit cependant de la tenir en main pour qu'elle rougisse à nouveau. Cela parce qu'en fonction de la température, c'est le gaz incolore ou le gaz coloré qui prédomine dans le mélange. Si on ne possède pas d'ampoule à gaz, on peut tout aussi bien remplir un flacon ordinaire et bien le boucher avant de le mettre au surgélateur.

- Dans un appareil à hydrogène, faire couler une solution de H_2SO_3. Bientôt, il en sort du H_2S repérable à l'odeur ou à l'aide d'un papier filtre trempé d'acétate de plomb qui noircit aussitôt.

9. REACTIONS ENTRE UN GAZ ET UN LIQUIDE OU UN LIQUIDE CONTENANT DES PARTICULES SOLIDES

SOLUTIONS GAZEUSES DIVERSES

Dans de nombreux cas, on peut remplacer le barbotage d'un gaz dans un liquide par la réaction entre ce liquide et une solution aqueuse du gaz. Ainsi en est-il pour HBr, HI, Br_2, Cl_2, SO_2 et H_2S par exemple.

La préparation d'une solution d'acide bromhydrique ou iodhydrique a déjà été expliquée précédemment.

Préparer de l'eau de brome est très simple : dans une bouteille brune fermant bien on verse un peu de brome et on couvre avec une quantité d'eau nettement plus importante. On agite et on laisse reposer. Un contact prolongé entre les deux substances est recommandé.

Pour préparer de l'eau de chlore, on fait passer à refus du chlore dans un flacon d'eau bouillie plongé dans un bain eau-glace, puis on bouche à l'aide d'un bouchon bien hermétique et on place au frais dans une armoire où ne pénètre pas la lumière. L'eau de chlore peut se conserver ainsi plusieurs mois. Si on doit en prélever pour une expérience et qu'on désire conserver le reste, il est prudent d'envoyer un jet de CO_2 dans la bouteille avant de la refermer.

On peut préparer de la même manière une solution de H_2S ou de SO_2. La solution aqueuse de SO_2 est généralement considérée comme une solution faible d'acide sulfureux et se conserve relativement bien à l'abri de l'air. La solution de H_2S, quant à elle, ne se conserve malheureusement pas longtemps.

9.1. AIR OU OXYGENE :

- Pour montrer que l'air contient toujours une petite quantité de CO_2, on utilise un petit compresseur permettant de faire barboter de l'air dans un flacon d'eau de baryte. Assez rapidement s'y forme le précipité caractéristique de carbonate. Une réaction semblable prend nettement plus de temps avec l'eau de chaux qui est moins sensible que l'eau de baryte.

- Dans de l'acide sulfureux frais (obtenu par barbotage de SO_2 dans de l'eau préalablement bouillie et laissée à refroidir dans une bouteille remplie à ras bord et bien bouchée) on dilue un peu de $BaCl_2$. Rien de particulier ne se passe. Si ensuite on fait passer dans ce liquide un fort courant d'air, un précipité blanc apparaît par suite de la transformation de H_2SO_3 en H_2SO_4. Si on fait durer l'expérience un long moment,

on peut constater la disparition totale de l'odeur caractéristique du SO_2 et de H_2SO_3 ainsi que les propriétés décolorantes de ces derniers. La concentration de l'acide sulfurique qui est produit reste cependant assez faible.
Une expérience un peu différente donne cependant un résultat identique : si dans la solution limpide de H_2SO_3 fraîche mélangée de $BaCl_2$ on verse un peu d'eau de chlore, le précipité blanc de sulfate de baryum se forme aussitôt. C'est parce que l'eau de chlore a également la capacité de transformer H_2SO_3 en H_2SO_4.

- On verse un peu d'une solution aqueuse de sulfure de sodium dans un bécher. On place ensuite ce dernier à l'air libre, sous une cloche en verre posée en équilibre sur deux briques. Le but est de laisser largement passer l'air tout en évitant que quoi que ce soit tombe dans le liquide. Après une nuit, on constate que ce liquide s'est transformé au moins partiellement en une solution aqueuse d'hyposulfite de soude parce qu'en le versant dans une solution d'iode il la décolore. On peut évidemment obtenir un résultat comparable plus rapidement en s'aidant d'une pompe permettant de faire passer (pendant un long moment quand même) un courant d'air dans une solution de sulfure de sodium.

- Mettre une bonne quantité d'ammoniaque à forte concentration dans un flacon laveur et y faire passer aussitôt un fort courant d'air. La température va baisser progressivement au point que de la buée apparaîtra bientôt sur les parois très froides du flacon. Dans certains cas, même, un peu d'eau qu'on aura placée entre le laveur et une légère feuille métallique gèlera.

- Dans un ballon de 500 ml en forme de poire, on place plusieurs centimètres de CS_2. Par le goulot fermé par un bouchon à trois trous, on fait descendre jusqu'à la pointe du ballon un tube en verre creux à travers lequel, grâce à un compresseur (dont le débit est réglé au moyen d'un robinet à trois voies), on fait arriver un important courant d'air. Le second trou du bouchon laisse passer un thermomètre capable de descendre jusqu'à -20°. Le troisième trou est relié à une évacuation adéquate car les vapeurs de CS_2 sont à la fois très explosives et toxiques (éviter toute flamme dans le laboratoire et au débouché de l'évacuation). On constate rapidement une importante diminution de la température.

- Dans une solution de chlorure ou sulfate ferreux, on ajoute une solution de NaOH. On obtient ainsi un précipité vert-blanc. Si on y fait barboter de l'air, le précipité rougit. Si, avant de verser NaOH, on avait fait barboter de l'air dans la solution, cette dernière aurait jauni et le précipité aurait été rouge-brun.

- On fait barboter longuement de l'air dans une solution aqueuse concentrée de phénol à laquelle on a ajouté un peu d'ammoniaque. Très lentement, le liquide se colore en bleu. Parfois, il faut laisser reposer une nuit avant de pouvoir admirer cette belle couleur causée par de la phénocyanine. Placée au soleil, la coloration de cette solution s'intensifie. Si on y ajoute une solution de NaOH, il y a décoloration au bout de 24h. Ce processus de décoloration semble accéléré par une ébullition. L'ajout d'eau oxygénée à la solution bleue la colore en jaune après 24h.

- On prépare une solution d'acide pyrogallique dans l'eau et on y fait barboter de l'oxygène pur. La coloration devient brune. Si on avait ajouté au préalable un peu d'une base, la coloration aurait viré franchement au noir. La réaction est identique mais un peu plus lente avec l'air.
On a préconisé jadis une analyse simplifiée de l'air en utilisant cette méthode. Pour ce faire, on peut réaliser l'expérience dans une longue éprouvette bouchée remplie partiellement d'acide pyrogallique et placée, si possible, un long moment sur un secoueur mécanique. Au final, on ouvre l'éprouvette sur une cuve à eau en la maintenant verticalement et grâce à la montée d'eau dans l'éprouvette on mesure le volume de gaz qui a réagi.
Une variante de cette expérience existe. On prend deux petits béchers et, dans chacun d'eux, on verse une petite quantité d'acide pyrogallique. Au premier on ajoute un peu d'eau et on agite. Dans l'immédiat, il ne se passe pas grand chose, mais progressivement le liquide se teinte en brun. Dans le second bécher, on verse la même quantité d'eau et on y ajoute une goutte de solution aqueuse d'hydroxyde de potassium ou de sodium. Rien ne se passe immédiatement. Il suffit pourtant d'agiter le liquide à l'aide d'un petit agitateur en verre pour voir ce liquide se colorer rapidement en brun. L'ajout d'un alcali suffit en effet à activer fortement l'absorption de l'oxygène de l'air.

- Dans un ballon de 200 ml rempli d'eau largement au-dessus du niveau médian, on place quelques petits morceaux de phosphore jaune et on chauffe jusqu'à ce que ce dernier se liquéfie. Alors, par un tuyau se terminant par un col de cygne, on fait arriver dans le ballon, proche du phosphore, des jets d'air ou, mieux, d'oxygène. Le phosphore réagit vivement, surtout avec l'oxygène pur. Des flammes brèves sont visibles. L'opération, bien que spectaculaire, est sans danger si la couche d'eau est suffisante.

- On prépare trois flacons de type drechsel. Dans le premier on place de l'eau de baryte et on le relie au second où l'on place une solution d'acide tannique. Ce second flacon est enfin relié à un troisième, contenant lui aussi de l'eau de baryte. On fait passer de l'air dans le premier flacon. Le gaz carbonique qu'il contient réagit avec l'eau de baryte pour former un léger précipité. Or, on observe qu'un précipité plus abondant se produit dans le dernier flacon contenant également de l'eau de baryte. C'est parce que la solution aqueuse de tannin réagit avec l'oxygène de l'air pour former du gaz carbonique et de l'acide gallique qui, si on prolongeait l'expérience, troublerait la solution qu'on a soin de ne pas faire trop concentrée au départ. L'expérience peut être davantage pédagogique si on place deux ou trois flacons d'eau de baryte avant le flacon de solution de tannin, car on peut alors observer que le second et troisième flacon d'eau de baryte ne se troublent pas, le CO_2 ayant déjà réagi dans le premier.

9.2. HYDROGENE

Il n'est guère utile de chercher à faire barboter de l'hydrogène gazeux dans un liquide quelconque car cela ne produira en principe aucune réaction. En revanche, il est fréquent que l'on utilise un dégagement de ce gaz au sein même d'un liquide. Cette forme particulière d'hydrogène est alors appelée « hydrogène naissant ». Voici trois belles expériences à faire avec cet hydrogène naissant.

- Dans une solution d'hydroxyde de sodium ou de potassium colorée en violet par de la phénolphtaléine, on laisse tomber une petite boule formée d'un morceau de feuille d'aluminium alimentaire. Très vite, une décoloration totale se produit. C'est l'hydrogène naissant qui a produit cet effet. A l'aide d'une lancette, on retire l'aluminium puis on verse un peu d'eau oxygénée dans le liquide. La coloration rouge réapparaît de façon fugitive.

- Dans une solution d'hydroxyde de sodium on verse un peu de poudre de bleu de méthylène et on agite afin de bien colorer l'ensemble du liquide. Ensuite, on y laisse tomber une petite boule formée d'un morceau de feuille d'aluminium alimentaire. Progressivement, sous l'influence de l'hydrogène naissant, la solution se décolore. Alors, à l'aide d'une lancette, on récupère l'aluminium qu'on élimine. Cela fait, on ajoute goutte à goutte au liquide décoloré un peu d'eau oxygénée. Chaque goutte qui atteint le liquide reforme la coloration primitive ; mais celle-ci ne se maintient cependant qu'assez brièvement.

- On prépare une solution aqueuse de permanganate qu'on acidifie par H_2SO_4. Rien ne se passe. On y plonge ensuite une lame de zinc. Si le contact de l'acide et du zinc ne provoque pas l'apparition d'hydrogène naissant, on ajoute de l'acide. Sitôt que l'hydrogène commence à se dégager, on attend. Progressivement, la teinte de la solution vire au brun et de petits grains noirs d'oxyde de manganèse apparaissent.

9.3. HBr, HI, Br_2 et Cl_2 :

- Comme il a été dit plus haut, il est plus commode de réaliser la réaction entre le chlore et l'acide bromhydrique en partant d'au moins une solution aqueuse de l'un de ces deux gaz. En pratique, le plus simple est de faire barboter du chlore dans une solution aqueuse d'acide bromhydrique. Très vite, la solution se colore en jaune puis en orange de plus en plus vif tandis que, progressivement, du brome gazeux envahit tout le flacon et coule ensuite vers l'extérieur de ce dernier (Voir illustration 64).

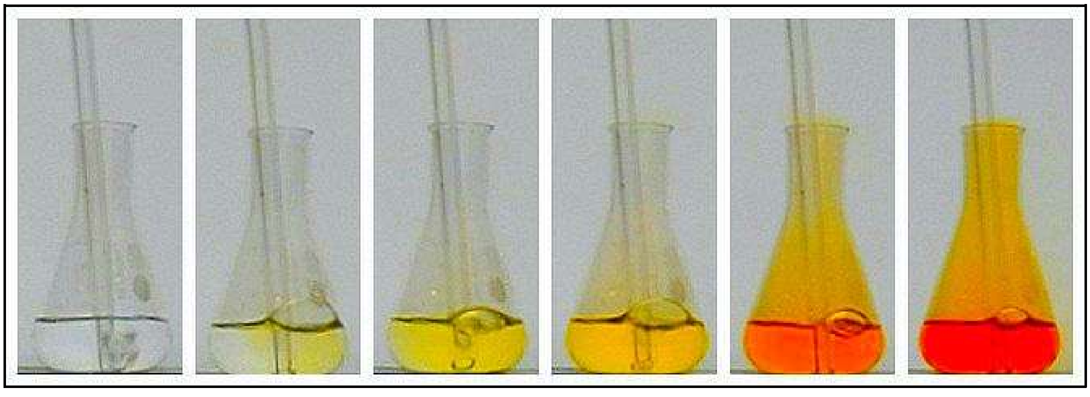


Illustration 64

La réaction se fait également très aisément si on utilise les deux gaz en solution aqueuse. Les liquides relativement incolores au départ produisent dans ce cas un mélange immédiatement coloré auquel il suffit d'ajouter du chloroforme puis d'agiter pour mettre aisément en évidence le brome ainsi libérés.
La réaction entre le chlore et l'acide iodhydrique peut s'envisager exactement de ces deux mêmes manières.

- Par gravitation, on remplit de HBr gazeux une longue éprouvette puis on y laisse couler quelques gouttes d'acide nitrique fumant. Le flacon se remplit rapidement de vapeurs rouges de brome. On obtient le même effet en laissant tomber quelques gouttes d'acide nitrique dans un flacon contenant un peu d'une solution d'acide bromhydrique.

- Par gravitation, on remplit de HI gazeux une longue éprouvette puis on y laisse tomber quelques gouttes d'acide nitrique fumant. Il peut se produire une flamme et l'éprouvette se retrouve toujours remplie de cristaux d'iode.

- On prépare une eau de brome bien concentrée, de couleur rouge sang, en faisant digérer plusieurs jours du brome dans de l'eau. Au moment de faire l'expérience, on sépare le brome de l'eau de brome et on verse cette dernière dans une éprouvette à paroi fine et munie d'un bouchon à visser. On place ensuite cette éprouvette au surgélateur et on surveille de manière à ce que la totalité de la masse ne se prenne pas en un solide. Un moment donné, on voit qu'une masse rouge se sépare du liquide pour tomber au fond ou s'accrocher aux parois tandis qu'un liquide jaune-orangé surnage. Cette masse rouge est de l'hydrate de brome (Illustration 65).


Illustration 65

- Tremper une baguette de verre dans une solution d'hydroxyde de sodium, laisser s'écouler la dernière goutte, puis la passer dans des vapeurs de brome. Enfin, placer cette tige dans une éprouvette où l'on a mis de l'eau d'aniline. Aussitôt, on obtient une coloration de jaune à orange en fonction de la quantité d'hypobromite de sodium qui s'est formée.

- Au moyen d'une pompe d'aquarium, on fait passer un courant d'air dans un flacon contenant un peu de brome afin que des vapeurs de cet élément soient entraînées et arrivent dans une solution de NaOH. On verse ensuite une goutte d'aniline dans la solution. Un précipité jaune apparaît avant de devenir rouge puis enfin brun.
Plus facilement, verser des vapeurs de Br_2 dans un grand flacon contenant, dans son fond, un peu de solution NaOH puis agiter.

- Faire passer des vapeurs de brome, entraînée par un courant d'air, dans de la fluoréscine en solution basique d'une belle couleur fluorescente vert-jaune. La solution devient rosée car il se forme de la tetrabromofluoréscine, à savoir de l'éosine !

- Faire passer des vapeurs de brome, entraînées par un courant d'air, dans une solution aqueuse de thiosulfate (hyposulfite) de sodium. On voit celle-ci se colorer progressivement en blanc puis en jaune opaque du fait de la formation d'un précipité de soufre. Il se forme également un mélange d'acide sulfurique et d'acide bromhydrique.

- On prépare une solution d'hydroxyde de potassium dans l'alcool éthylique. On la place dans un vase cylindrique posé sur agitateur magnétique. On y fait couler du brome, goutte à goutte, en agitant continuellement. Le liquide s'échauffe tandis qu'un dépôt blanc apparaît. On continue jusqu'à ce que le liquide, surnageant au-dessus du dépôt, devienne jaune. On laisse décanter. Un liquide jaune ayant une odeur agréable se sépare du dépôt blanc, lequel, dissout dans l'eau, formera à son tour un liquide jaune.

- Dans une solution de phosphore jaune dans le sulfure de carbone refroidie et agitée grâce à un agitateur magnétique, on fait couler goutte à goutte du brome. Le liquide s'opacifie peu à peu puis se clarifie. C'est devenu du tribromure de phosphore fumant en solution dans CS_2. Si on continue à ajouter du brome, on finit par obtenir un pentabromure de phosphore qui se dépose car il est peu soluble dans CS_2. Tout au long du processus, il y a dégagement de fumées toxiques. Prévoir, en conséquence, une forte aération ou travailler à l'extérieur.

- Si on refroidit à un peu moins de 0° de l'eau dans laquelle on fait barboter Cl_2 il y a formation de cristaux jaunes d'hydrate de chlore. Cette expérience n'est pas très démonstrative car des cristaux d'eau et d'hydrate de chlore sont entremêlés, formant au final une masse compacte où on ne peut guère distinguer que des zones incolores et d'autres d'un jaune verdâtre.
Si, à l'inverse, on place de l'eau de chlore au soleil, des bulles d'O_2 se dégagent et il se forme HCl.

- Si on fait barboter du chlore dans une solution de H_2S ou si l'on fait barboter du H_2S dans de l'eau de chlore, on obtient un précipité de soufre colloïdal reconnaissable à son aspect laiteux.

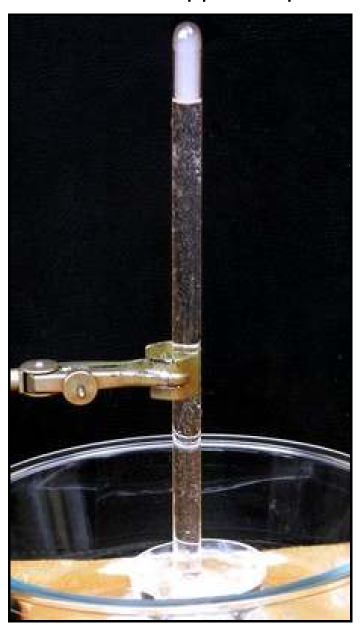
- Si on fait barboter du chlore dans une solution aqueuse de sulfure de sodium (Na_2S), progressivement on voit apparaître un peu de soufre à la surface de la solution. Puis, après un long moment, la solution perd sa limpidité et devient d'un seul coup laiteuse par formation d'une quantité importante de soufre.

- Faire passer du chlore bien lavé à l'eau dans un drechsel ou un tube en U dans lequel on a mis du brome liquide. Le gaz qui s'échappe est ensuite conduit dans une spirale fortement réfrigérée. Ce gaz est jaune rougeâtre, bien moins coloré en rouge que le brome. Récolté dans de l'eau à une température inférieure à 10° il donne un liquide jaune qui réagit avec une solution de NaOH pour donner un mélange incolore de chlorure et de bromate. L'expérience est complexe car il faut à la fois refroidir le drechsel par un mélange eau/glace et refroidir la spirale par un mélange glace/sel. Le chlorure de brome qui se forme se décompose en effet déjà à 10°.

- Faire barboter Cl_2 dans de l'eau de brome. Le liquide, rougeâtre au départ, finit par devenir jaune. En fonction des conditions expérimentales, il se forme soit de l'acide bromique $HBrO_3$, soit du chlorure de brome (soluble dans l'eau) et un bromate. En revanche, si on verse de l'eau de chlore dans de l'eau de brome, on n'obtient généralement qu'un précipité de soufre colloïdal.

- Dans de l'eau d'iode brune on fait passer Cl_2. Il y a décoloration et formation d'acide iodique et de HCl. On fait la même expérience avec de l'iode dilué dans l'eau avec addition de KI, ce qui permet d'augmenter la quantité d'iode en solution. Lorsque le chlore passe dans cette solution, cette dernière commence par noircir puis la masse noire se condense en une masse plus compacte tandis que le liquide devient de plus en plus transparent. On verse une partie de ce liquide dans une éprouvette et on y ajoute peu à peu du H_2SO_4 concentré. Ce liquide se colore alors en jaune par apparition de trichlorure d'iode. Mélangée à du chloroforme, la masse noire donne la coloration mauve caractéristique qu'il produit avec l'iode.

- Si la réaction du chlore sur le brome et l'iode est sans aucun danger, celle du chlore sur l'ammoniac est, en revanche, très dangereuse, car dans certaines conditions, il peut se former du chlorure d'azote extrêmement instable et explosif. Pour éviter la chose, il faut toujours maintenir l'ammoniac en grand excès. Idéalement, on fait donc barboter lentement du chlore dans une quantité minimale de 100 à 200 ml d'ammoniaque très concentrée. Il se forme aussitôt d'épais nuages blancs de chlorure d'ammonium. Il convient de stopper l'expérience après très peu de temps.


Illustration 66

Une autre manière de procéder, sans aucun danger, est celle-ci : on verse de l'eau de chlore dans un verre à pied et on place ce dernier à proximité d'un flacon préalablement remplit d'ammoniaque concentrée. On voit immédiatement se former un nuage blanc de chlorure d'ammonium.
Une dernière manière de procéder consiste à mélanger les solutions aqueuses des deux gaz. On utilise une très longue éprouvette d'un diamètre n'excédant pas 2 cm. A la rigueur, une burette à robinet dont le robinet est fermé peut convenir. On la remplit aux 9/10 d'eau de chlore bien fraîche. Ensuite, on termine de la remplir, à ras bord et rapidement, avec une solution d'ammoniaque bien concentrée. On ferme aussitôt l'éprouvette du doigt et on la retourne sur une minuscule cuve à eau constituée par un petit cristallisoir posé lui-même dans un grand plat ou un grand cristallisoir, ce dernier étant destiné à recueillir d'éventuels débordements de liquide. On s'arrange au préalable de telle manière que l'éprouvette une fois ainsi dressée puisse reposer dans les mâchoires d'une pince. Le mélange des deux solutions commence rapidement à faire de nombreuses petites bulles qui se rassemblent au sommet, lequel prend une teinte blanche. Ces bulles sont constituées d'azote et tout danger est ainsi écarté (voir illustration 66).

- Faire barboter Cl_2 dans de l'eau oxygénée. On constate un fort dégagement d'O_2 (que l'on peut vérifier au bout de l'appareillage à l'aide d'un bout de bois ne présentant plus qu'un point d'ignition). Le PH révèle au final une forte acidification du liquide causée par la formation de HCl.

- On fait barboter du chlore (lavé préalablement à l'eau) dans un flacon cylindrique de type drechsel où l'on a placé un mélange d'eau oxygénée à 100 vol avec une solution de NaOH. A la lumière du jour, on distingue bientôt des lueurs rougeâtres, nettement plus visibles dans l'obscurité sous forme de « bulles enflammées » (voir illustration 67). Cette réaction de chimioluminescence n'est autre que l'expérience dite de Mallet (chimiste Français) et est causée par la formation de ce qui est désormais appelé l'oxygène singulet.

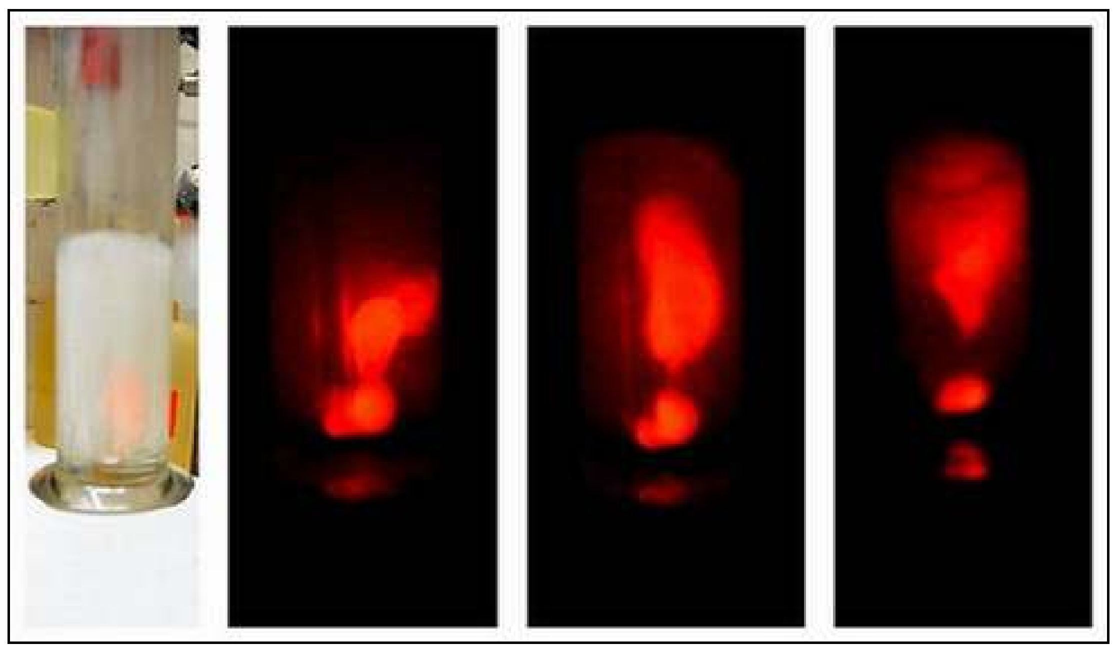


Illustration 67

- Faire barboter Cl_2 dans une solution de SO_2. Il se forme HCl et H_2SO_4 qui peuvent être mis en évidence par le nitrate d'argent et le chlorure de baryum.
L'expérience peut également être réalisée en mélangeant une solution de SO_2 (H_2SO_3) avec de l'eau de chlore.

- Dans un flacon rempli d'acide acétique, faire passer à la fois SO_2 et Cl_2. Il se forme du chlorure de sulfuryle et de l'acide monochloroacétique (liquide fumant à l'air). Si on mélange ce liquide à de l'eau, du H_2SO_4 se forme.

- Faire barboter du Cl_2 dans des solutions d'acide bromhydrique ou d'acide iodhydrique. Selon le cas, du brome ou de l'iode se forment, identifiables immédiatement par la couleur que prend un peu de chloroforme ajouté dans le flacon après la fin de la réaction.

- Faire barboter Cl_2 dans de l'eau où a été mis en suspension de l'oxyde (ou de l'hydroxyde) de magnésium. Le liquide verdit. Il se forme de l'hypochlorite de magnésium, une substance très décolorante. Cette solution ne se conserve pas car elle se transforme rapidement en solution de chlorure et chlorate de magnésium. Si, lorsqu'elle vient d'être préparée, on y ajoute HCl, le Cl_2 se dégage.

- Dans un erlenmeyer placé sur agitateur chauffant, on place de l'hydroxyde de baryum et de l'eau. On chauffe en agitant de temps à autre. La solution reste trouble. Lorsqu'elle est bien chaude (50 à 70°) on y fait arriver du chlore bien exempt de HCl par barbotage préalable dans un peu d'eau. Après un certain temps, la solution semble s'homogénéiser tout en restant blanche comme un lait de chaux puis elle s'éclaircit rapidement. Lorsqu'elle est bien limpide, on stoppe l'arrivée de chlore et on laisse refroidir. On a ainsi obtenu une solution de chlorate de baryum. On vérifie cela au moyen d'un réactif approprié : dans une éprouvette, on verse 1ml d'aniline puis 1 ml d'eau. On mélange et on verse encore 1 ml de H_2SO_4 concentré. On obtient ainsi un précipité blanc qui, mélangé à une solution aqueuse d'un chlorate

quelconque donne une couleur bleue ou mauve. Il ne faut pas tenter de récupérer le chlorate de baryum à l'état solide car il s'agit là d'un produit fort instable susceptible de s'enflammer ou d'exploser sitôt mis en contact avec nombre de substances. Le conserver en solution ne pose guère de problème, mais cela ne sert pratiquement à rien.

- On fait barboter du chlore dans un flacon où l'on a mis de l'eau et, par rapport à celle-ci, une bonne quantité de peroxyde de baryum. Le gaz qui se dégage rallume une allumette présentant un point d'ignition, signe qu'il s'agit d'oxygène.

- Faire barboter Cl_2 dans une solution de chlorure de manganèse maintenue à -5°. Il se forme un précipité jaune à brun, selon la concentration de la solution. Ce précipité ne se forme parfois qu'un bon moment après qu'a commencé le barbotage.

- On prend une solution de sulfate de manganèse et on y verse une solution de carbonate de potassium. Il se forme aussitôt un précipité blanc de carbonate de manganèse qui, s'il était laissé à l'air libre, brunirait progressivement. On lieu de cela, on le laisse rapidement décanter sommairement, on verse le liquide en trop et, après agitation, on verse le liquide contenant le précipité dans un dreschel où on fait passer un courant de chlore. Progressivement, la couleur se modifie et passe finalement au brun puis au noir. Il s'est formé du peroxyde de manganèse.

- Dans un vase chauffé au bain marie à +/- 35°, on met du MnO_2 en suspension dans une solution de NaOH moyenne et on y fait barboter Cl_2. Quand une mousse commence à se produire (attention, ne pas trop remplir le vase !) on arrête et on filtre ou laisse décanter. On observe alors une coloration qui dénote la formation de permanganate mauve.

- On fait barboter Cl_2 dans une solution aqueuse concentrée de sulfate de cuivre. On arrête après quelques minutes, la solution paraissant généralement inchangée. Néanmoins, abandonnée à elle-même dans un flacon fermé, elle prend peu à peu une teinte d'un vert profond signalant la formation d'une solution concentrée de chlorure de cuivre II, laquelle devient bleue si on ajoute de l'eau.

- On fait barboter du chlore dans une solution moyenne de sulfite de sodium placée dans un drechsel. Rien ne semble se passer, mais on note cependant un échauffement du liquide. Lorsqu'on arrête l'expérience et qu'on démonte l'appareil, on constate que le liquide est devenu nettement acide. On le sépare en deux parties. Dans la première on verse quelques gouttes d'une solution aqueuse de nitrate d'argent. Il se forme le classique précipité engendré par les chlorures. Pour montrer que ce dernier n'est pas consécutif à du chlore résiduel, on verse un peu de limaille de fer dans la seconde moitié du liquide et on la laisse ainsi un bon moment. On voit alors que le liquide prend une teinte jaune sale, causée par un chlorure ferreux devenant ferrique au contact de l'air. C'est donc de l'acide chlorhydrique qui s'est formé.

- On fait barboter du chlore dans une solution aqueuse d'hyposulfite de sodium. Aussitôt, du soufre précipite.

- On fait barboter du Cl_2 dans une solution fraîche de cyanure de Na contenue dans un drechsel. On observe une coloration jaune puis rouge puis de plus en plus noire tandis que le liquide s'échauffe. A la fin : obtention d'un liquide pesant, noir et visqueux qui est du paracyanogène. Ne jamais tenter de chauffer ce liquide, bien aérer le local et ne pas respirer ce qui se dégage du drechsel car très toxique. Au mieux, effectuer cette expérience à l'air libre et éliminer le produit obtenu dans beaucoup d'eau.

- Dans une solution de +/- 30 ml de sulfate de nickel, on verse peu à peu une solution aqueuse fraîche de cyanure de sodium. Le précipité qui apparaît se dilue bientôt dans un excès de ce réactif et le liquide qui contient alors un cyanure double de nickel et de potassium prend désormais une belle couleur jaune. C'est dans ce liquide qu'on fait ensuite barboter une bonne quantité de chlore. Dans un premier temps, le liquide devient un peu plus foncé puis un anneau brun apparaît tout autour du flacon au niveau de la surface. Enfin, le liquide perd complètement sa limpidité et un précipité gris apparaît.

- On fait barboter Cl_2 dans une solution concentrée de ferrocyanure de potassium. De jaune elle passe au jaune-verdâtre puis fonce de plus en plus jusqu'à paraître noire. Par transparence, on peut observer qu'elle est brune. Il s'est formé du ferricyanure. On vérifie par la réaction qu'il donne avec $FeSO_4$.
Cette expérience peut se réaliser d'une manière très différente en utilisant le chlore en solution. Dans une éprouvette, on verse une solution aqueuse de ferrocyanure de potassium sur 2 cm de hauteur.

Par-dessus, on verse très peu d'eau de chlore. Rien ne se semble se passer. On laisse reposer. Après quelques dizaines de minutes, on observe un anneau bleu-vert au sommet, là où il y a contact avec l'air. On agite. A partir de ce moment-là, la teinte bleue-verte se propage parfois davantage dans l'éprouvette de haut en bas. Si beaucoup d'eau de chlore est versée d'un seul coup, la teinte jaune du liquide passe à l'orange par formation de ferricyanure.

- On fait barboter Cl_2 dans une solution bouillante et pas très concentrée de ferricyanure de potassium. Il se forme un précipité vert qui, après repos et décantation, laisse un liquide vert de composition complexe.

- Faire barboter Cl_2 dans une solution de KI. Selon la concentration en KI et la vitesse à laquelle Cl_2 arrive, il peut y avoir d'abord plusieurs changements de couleur (vert, jaune puis noir). Quand la couleur devient noire, I_2 précipite. On continue à faire passer Cl_2 et I_2 est alors attaqué : il se forme peu à peu une solution jaune qui contient une combinaison de trichlorure d'iode avec du chlorure de potassium.

- Préparer un précipité de chlorure de plomb blanc par mélange d'une solution d'acétate de plomb et de HCl puis le laver abondamment. Plusieurs possibilités s'offrent alors :
a) On en fait dissoudre une partie dans HCl concentré puis on y fait barboter Cl_2. On obtient ainsi une solution de $PbCl_4$ jaune.
b) On place ce précipité dans de l'eau avec du sel et on y fait barboter Cl_2. On obtient une solution jaune d'un chlorure double $PbCl_4$ + NaCl. Ce liquide a la propriété d'attaquer divers métaux (Al, Fe...,), de décolorer l'indigo et de réagir avec les sulfure alcalins. Si le sel est en excès et le chlore lui-même en excès, le liquide est brunâtre. Mélangé avec NaOH il se décolore tandis que mélangé avec NH_4OH il laisse déposer un précipité brun.
c) On place le précipité dans une solution de $CaCl_2$ et on y fait barboter Cl_2. Dans ces conditions, on obtient encore une solution jaune de tétrachlorure de Pb.

- Préparer un précipité de carbonate de plomb par mélange d'une solutions d'acétate de Pb avec une solution de carbonate de sodium. Y faire barboter Cl_2. Le liquide se colore en brun-rouge.

- Préparer un précipité d'hydroxyde ferrique par ammoniaque + $FeCl_3$. Laver ce précipité pour qu'il ne contienne plus de NH_4OH. Le mettre dans une solution concentrée de KOH et y faire barboter Cl_2. Il se produit un dégagement d'oxygène et un composé instable : le ferrate de K noir ou « vieux vin » qui, si on le fait dissoudre dans H_2O, donne une solution rouge. Si ce ferrate est ajouté à un acide, O_2 se dégage et on retrouve l'hydroxyde primitif.

- Un ballon de 250 ml est placé dans un bain marie aqueux. Il est rempli au tiers d'eau et contient quelques morceaux de phosphore jaune. On chauffe le bain marie jusqu'à ce que le phosphore se liquéfie et on y fait barboter Cl_2. Peu à peu, le phosphore disparaît. Au refroidissement, si tout le phosphore a disparu, on constate la présence de H_3PO_4. Si tout le phosphore n'avait pas disparu, on aurait un mélange contenant divers acides dérivés du phosphore.

- On verse de l'eau de chlore sur du phosphore rouge et on agite. On laisse agir cinq bonnes minutes puis on chauffe légèrement pour chasser le chlore restant. Le liquide est devenu acide par formation des acides chlorhydrique et phosphorique.

- En faisant barboter longuement du chlore dans CS_2 refroidi par de l'eau glacée, on constate que le liquide jaunit puis se trouble. Enfin apparaît un anneau liquide rouge-brun d'un chlorure de soufre.

- Faire passer Cl_2 bien sec dans CS_2 additionné d'un peu d'iode. L'iode mauve disparaît et le liquide devient jaune terre de sienne d'une odeur irritante et suffocante : il s'est formé du tétrachlorure de carbone et du protochlorure de soufre S_2Cl_2 qui forment ensemble du tétrachlorosulfure de carbone d'une odeur horrible.

- Faire barboter Cl_2 dans CS_2 où l'on a mis très peu de chlorure ferrique anhydre. On obtient du tétrachlorure de carbone CCl_4.

- Faire passer Cl_2 dans un mélange de CS_2 + H_2O fortement agité par un agitateur mécanique à pales ou de type Vibromix (voir page 27) afin de le rendre plus ou moins homogène. On obtient un liquide jaune citron à odeur suffocante qui est une solution d'un chlorure acide de l'acide méthylsulfurique. On peut tenter de le faire cristalliser à une chaleur douce dans un cristallisoir.

- Faire passer Cl_2 dans de l'acide formique et faire barboter le gaz qui s'échappe dans de l'eau de chaux. Cette dernière se trouble et dans le premier flacon on peut constater la formation de HCl.

- On fait barboter du Cl_2 dans une solution aqueuse de tannin. Celle-ci se colore en brun.

- On fait passer du chlore dans une solution concentrée d'urée et on dirige ensuite vers un flacon contenant de l'eau de baryte. On voit bientôt celle-ci se troubler, l'urée se décomposant en CO_2 et en azote. Certains auteurs recommandent d'effectuer cette expérience à l'aide d'une solution d'urée portée à ébullition. Ce n'est nullement nécessaire.

- On fait passer Cl_2 dans de l'acide acétique concentré contenant un peu d'iode. On observe que le liquide, d'abord mauve, devient jaune foncé puis, lorsqu'il refroidit, jaune or. Ce liquide acide est généralement constitué d'un mélange d'acide mono (monochloroacétique), bi ou trichloré. Les différents auteurs varient beaucoup sur le descriptif de cette expérience. Certains disent qu'elle doit être réalisée en plein soleil, d'autres substituent du soufre à l'iode et certains, même, n'indiquent pas que l'acide doit être chauffé à reflux. En fait, ce sont les conditions de durée, de température et d'éclairage qui font que l'un des acides obtenus domine par rapport aux autres. Bien que le liquide jaune final sente fortement le chlore, il ne décolore pas les tigettes destinées à mesurer le PH, lesquelles indiquent déjà un PH très acide avant même de toucher la surface du liquide. Par distillation, en ne recueillant que ce qui passe vers 185°, on peut obtenir de l'acide monochloroacétique très corrosif.


Illustration 68

- Par déplacement d'air, on remplit de chlore un grand flacon qui est ensuite placé en plein soleil, un verre de montre assurant sa fermeture. On soulève le verre de montre, verse rapidement quelques gouttes d'éther et remet aussitôt le verre de montre en place. Dans les secondes qui suivent, une flamme apparaît de haut en bas dans le flacon qui se couvre alors d'une poussière de carbone. En même temps se forme du HCl. La combustion provoque un souffle qui soulève le verre de montre et produit un son particulier (voir illustration 68).

- Faire barboter longtemps Cl_2 dans de l'éther maintenu dans un bain marie à 30° et diriger les vapeurs qui se dégagent directement dans un réfrigérant. On recueille un liquide jaune qui, mélangé ensuite à l'eau, se sépare en un liquide transparent et un autre orange-jaune. C'est de l'éther tétrachloré qui s'évapore assez rapidement.
On peut également faire arriver le chlore dans un flacon où l'on a placé de l'éther sous une couche d'eau. On obtient alors divers dérivés chlorés et de l'acide acétique.
Ces deux expériences doivent nécessairement être faites en lumière atténuée, la réaction entre le chlore et l'éther en pleine lumière ou, pire, au soleil, étant très vive comme montré ci-dessus. Il faut également se méfier des vapeurs explosives d'éther et travailler en conséquence avec des montages hermétiques connectés avec l'extérieur.

- On place à l'ombre un flacon de deux litres rempli de chlore et bouché par un verre de montre. On y fait ensuite couler quelques gouttes de benzène. Il ne se passe rien. Si on déplace le flacon en plein soleil, aussitôt un nuage blanc apparaît dedans. A l'ouverture, on note principalement une odeur d'insecticide ; c'est celle du lindane, un neurotoxique dont le nom scientifique est gamma-hexachlorocyclohexane. On peut le récolter à l'aide d'un peu d'eau qu'on fait passer sur les parois du flacon. Un indicateur Ph et deux ou 3 gouttes de nitrate d'argent montrent qu'il s'est également produit du HCl.
La même réaction peut être obtenue si on enflamme un ruban de magnésium devant le flacon maintenu à l'ombre. Cette dernière propriété peut être utilisée pour réaliser l'expérience « in-doors » en lumière tamisée ou un jour où le ciel est particulièrement couvert.
Le chlore et le benzène peuvent s'unir d'autres manières pour former différentes combinaisons (mono, di, tri, tétra, penta ou hexaclorobenzene). Tout dépend des conditions (composants, température, pression, luminosité, durée...) dans lesquelles l'expérience se déroule. Par exemple on peut faire arriver du chlore, à froid, dans du benzène contenant une trace d'iode pour obtenir du monochlorobenzène ou obtenir de l'hexachlorobenzène (chlorure de Julin) en faisant arriver le même gaz dans du benzène maintenu à 80° et contenant du chlorure d'aluminium ou du chlorure ferrique jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de HCl.

- Par déplacement d'air, on remplit de chlore un grand flacon qu'on ferme à l'aide d'un simple verre de montre. On y fait ensuite couler quelques gouttes d'acétate d'éthyle puis on braque sur le flacon le

faisceau d'une lampe UV (on peut également placer le flacon en plein soleil). Après un moment, une épaisse fumée blanche envahit le flacon.

- On fait barboter Cl_2 dans un flacon où l'on a fait dissoudre des boules de naphtaline dans du chlorure de carbone. Le liquide se colore en jaune et il s'échappe une fumée blanche. Il y a formation de tétrachlorure de naphtalène.

- On liquéfie de la paraffine dans un bain marie et, ensuite, on y fait passer Cl_2. Le gaz qui s'échappe va barboter dans un peu d'eau (prévoir un tube de barbotage à ampoule de sécurité pour éviter les reflux éventuels d'eau dans la paraffine chaude). L'eau devient acide et réagit au nitrate d'argent car il s'est formé du HCl.

- On fait barboter du chlore dans de l'alcool amylique. Il y a d'abord jaunissement puis le liquide redevient incolore. Un échauffement net est constaté. Il s'est formé du chlorure d'amyle et de l'acide chlorhydrique.

- On fait barboter du chlore dans une solution de glycérine. En utilisant, pour cela, du bleu de bromothymol, du vert de bromocrésol ou du violet de gentiane qui vireront au jaune, on peut constater que le liquide devient acide. Il faut avoir recours à ces colorants parce que l'usage de papiers indicateurs est rarement possible du fait que le chlore qui reste en dilution dans l'eau décolore ces papiers. Il s'est formé, entre autres choses, de l'acide chlorhydrique et de l'acide glycérique.

- Faire barboter longtemps du chlore bien desséché dans de l'alcool absolu maintenu dans un bain eau/glace. L'alcool commence d'abord par se colorer en jaune verdâtre. Puis, au bout d'un long moment, le liquide redevient complètement incolore. A ce moment-là, on peut arrêter l'expérience. Le liquide se révèle fumant à l'air et d'un PH acide. Il s'est formé du chloral impur car mêlé, entre autres choses, d'acide chlorhydrique. L'odeur particulière du chloral, légèrement lacrymogène, est typique.

- Si on fait barboter Cl_2 dans une solution d'acide pyrogallique, on obtient immédiatement une coloration noire et il se forme du HCl.
L'expérience peut être faite plus simplement entre de l'eau de chlore et l'acide en solution.

- On place un mélange d'acétone avec un peu d'alcool méthylique dans un flacon de type drechsel et on y fait passer du chlore préalablement lavé dans un peu d'eau contenue dans un autre drechsel. Au départ il se forme une légère fumée blanche, puis la réaction continue, sans coloration particulière du liquide. Après quelques minutes, on arrête le barbotage, on démonte l'appareillage et on verse un peu du liquide où a barboté le chlore dans une éprouvette ou un petit ballon. Par-dessus, on verse alors une petite quantité d'une solution moyenne d'hydroxyde de potassium et on agite. Il y a encore formation d'une vapeur blanche et le liquide devient rose. En ajoutant davantage de solution hydroxyde et en agitant encore, la couleur vire progressivement au lilas. On laisse ensuite reposer. A partir de ce moment-là, la couleur du liquide change progressivement pour devenir jaune or. Ces réactions colorées sont engendrées par la monochloroacétone qui s'est formée dans le drechsel. Avant de commencer l'expérience, il est utile de mettre un peu de carbonate de calcium (morceaux de marbre) dans le drechsel afin de neutraliser l'acide chlorhydrique qui s'y forme. Certains auteurs préconisent d'élever la température du flacon réacteur drechsel à 60° en le plaçant dans un bain marie. Il ne m'est pas apparu que ce soit une chose nécessaire.

- On fait passer du chlore desséché par H_2SO_4 dans un flacon où on a mis du toluène ainsi qu'une trace d'iode. Le liquide, maintenu froid, jaunit fortement. Débrancher l'appareil et agiter ce liquide jaune à l'air libre en tenant le flacon à l'aide d'une pince. Le liquide peut dégazer subitement en projetant alors un important nuage qu'il ne faut surtout pas respirer. Le liquide redevient alors clair. Il a une odeur d'insecticide. Cette expérience est fortement influencée par la température et le degré de lumière. Mieux vaut procéder à température modérée et en lumière assez faible. De toute manière, le flacon contiendra généralement plusieurs types de composés. Pour obtenir le chlorure de benzyle seul, il faut procéder au soleil, maintenir le flacon réacteur à +/- 120° et le coiffer d'un réfrigérant à reflux. Il faut ensuite distiller et ne recueillir que ce qui passe entre170 et 185°.

- On peut faire arriver du chlore dans un grand vase où l'on a mis quelques gouttes de térébenthine, ce qui produit de fortes fumées noires de carbone ; mais il est plus facile de faire l'inverse en laissant tomber un morceau de papier filtre imprégné de térébenthine dans un vase bien rempli de chlore.

- Par le premier col d'un ballon tricol, on fait barboter du chlore dans de l'anhydride acétique porté à

ébullition (un thermomètre est fixé dans le second col). Les vapeurs de chlorure d'acétyle qui se dégagent par le troisième col sont énergiquement refroidies tandis que les gaz en surplus sont évacués. Le liquide du ballon devient d'abord verdâtre puis redevient peu à peu incolore, le chlorure d'acétyle emportant avec lui le chlore. Ce dernier, se diluant bien mieux dans le chlorure d'acétyle que dans l'eau, colore le distillat en vert prononcé. Ce liquide répand des vapeurs particulièrement irritantes pour les yeux et les poumons. ATTENTION : on l'oublie souvent, mais le mélange anhydride acétique/eau est de nature explosive. Il en est de même avec celui du chlorure d'acétyle et de l'eau qui provoque, quant à lui, un abondant dégagement instantané de HCl. Il ne faut donc jamais jeter ces produits dans un évier ou vider de l'eau sur eux.

9.3.1. LES CHLORURES DECOLORANTS ET L'ACIDE HYPOCHLOREUX

C'est Claude-Louis Berthollet (1748 - 1822) qui étudia le premier les propriétés décolorantes de l'hypochlorite de potassium. La « lessive de Berthollet » composée à la fois d'hypochlorite de potassium et de chlorure de potassium, fut bientôt nommée « eau de javel » parce qu'elle fut d'abord fabriquée industriellement dans le village de Javel, près de Paris. Par la suite, vers 1820, le pharmacien Antoine Germain Labarraque (1777 - 1850) étudia les propriétés désinfectantes de l'hypochlorite de sodium, ce qui donna naissance à « l'eau de Labarraque ». Ces appellations furent maintenues jusqu'en 1900 au moins. Plus tard, on changea le procédé de fabrication de l'eau de javel en remplaçant l'hypochlorite de potassium par de l'hypochlorite de sodium. C'est pourquoi, dans les chapitres traitant des chlorures décolorants, on trouve dans les ouvrages de chimie des compositions complètement différentes pour l'eau de javel en fonction de la date à laquelle ils furent écrits et publiés. C'est un point d'histoire qui semble hélas peu préoccuper les auteurs de manuels...

Les expériences visant à préparer des chlorures décolorants ne sont jamais pleinement démonstratives, les résultats dépendant beaucoup de la durée, des densités de solution etc. Au final, on obtient souvent des mélanges décolorants. Néanmoins, voici cependant une série d'expériences qui peuvent être assez aisément réalisées...

- On fait passer un courant de chlore dans :
a) une solution concentrée de KOH ou NaOH chauffée au bain marie à 50-60°. Il se forme un chlorure et un chlorate. Ce dernier étant moins soluble, il se précipite après refroidissement.
b) une solution étendue de KOH ou NaOH refroidie dans la glace. Il y a formation d'eau de javel ou de Labarraque.

Pour mettre en évidence la formation des chlorures décolorants ainsi obtenus, on peut chauffer brièvement pour chasser le chlore puis faire réagir sur de l'encre diluée et, éventuellement, du nitrate d'argent (mise en évidence des chlorures).

Autres expériences :

- Faire arriver beaucoup de Cl_2 par un tube large dans un flacon contenant une solution de carbonate de sodium maintenue dans la glace et l'obscurité. Le liquide devient jaune car il se forme un mélange d'acide hypochloreux ainsi que de chlorure, chlorate et hypochlorite de sodium. On arrête quand un échantillon ne donne plus de précipité avec le chlorure de baryum, signe qu'il n'y a plus de carbonate alcalin. L'ensemble forme alors un liquide très décolorant. La même expérience peut être réalisée en utilisant du carbonate de potassium en lieu et place du carbonate de sodium. Dans ce cas, le chlorate, peu soluble, se dépose immédiatement ou après refroidissement si on n'a pas maintenu le flacon à basse température.

- On fait barboter du chlore dans un lait de chaux maintenu dans un bain d'eau glacée. Peu à peu, la chaux disparaît. Si on arrête l'expérience avant sa disparition complète, on obtient, théoriquement, de l'hypochlorite de calcium $Ca(ClO)_2$ mais, pratiquement, cette substance est toujours mélangée de chlorure de calcium. Si on continue à faire barboter Cl_2, il se forme alors uniquement du chlorate de calcium, surtout si on évite que la température s'élève. Si, dans ce liquide, on verse une solution de chlorure de potassium, il y a double décomposition et du chlorate de potassium se précipite.

- On fait barboter Cl_2 dans un lait de chaux contenant beaucoup de chaux. On stoppe la réaction après qu'une partie de la chaux seulement a été transformée et on agite fortement le flacon pour en éliminer

tout le chlore. Ensuite, on y verse un peu d'une solution de chlorure de cobalt et on bouchonne à l'aide d'un tube de dégagement d'un diamètre interne de 1 cm courbé à l'horizontale. A une douce chaleur, un dégagement régulier de bulles commence à se produire. En introduisant dans le tube recourbé le bout d'une baguette de bois ne présentant plus qu'un point d'ignition après avoir été éteinte, on peut constater qu'elle se rallume, identifiant ainsi un dégagement d'oxygène.

Cette dernière expérience est très proche d'une autre, que voici :

- Dans une solution de NaOH on verse du chlorure de Cobalt qui forme un précipité rose-bleu. On chauffe à 30° puis on y fait passer Cl_2. Le précipité cobaltique devient noir et il se dégage de l'O_2.

- La préparation des chlorures décolorants s'accompagne souvent de l'apparition de chlorates dont celui de potassium que certains chimistes aiment préparer eux-mêmes. Pour ce faire, le mieux est de partir d'un lait de chaux constitué de 30 gr de chaux vive placés dans 150 ml d'eau auquel on ajoute 10 gr de chlorure de potassium. On porte l'ensemble à 60° en utilisant un bain marie et on y fait arriver une grande quantité de chlore jusqu'à l'apparition d'une légère coloration rose. On cesse alors de faire arriver le chlore et on chauffe jusqu'à ce que l'odeur de chlore ne soit plus perçue. On filtre et on fait évaporer dans une capsule jusqu'à apparition d'une croûte en surface. Dès lors, on laisse refroidir lentement. Le chlorate cristallise. On le place sur un papier filtre ou un linge dans un entonnoir et on le lave avec un peu d'eau distillée. Pour purifier davantage, on peut dissoudre à nouveau dans de l'eau chaude et procéder à de nouvelles cristallisations et lavages.

- Voici une expérience intéressante à faire au départ d'eau de javel. Dans un petit ballon, on en fait bouillir jusqu'à ce que tout le liquide soit évaporé. Lentement se dépose une masse blanche. Lorsqu'il ne reste presque plus de liquide, diminuer fortement puis couper la source de chaleur jusqu'à évaporation complète puis refroidissement. Lorsque le ballon est froid, à l'aide d'une pipette on y laisse tomber, goutte à goutte, du H_2SO_4 concentré. A la vive réaction qui se produit et à la couleur très verdâtre que prend le flacon, on peut se rendre compte qu'il contient au moins un chlorate alcalin, lequel donne naissance à du dioxyde de chlore dangereux (ne pas trop rapidement verser H_2SO_4 pour éviter toute élévation de température). La masse blanche contient également du NaCl qui peut réagir avec une solution de nitrate d'argent alors que le chlorate, lui, ne réagit pas.

L'acide hypochloreux HClO, qui n'existe qu'en solution, peut également être considéré comme faisant partie des chlorures décolorants. C'est un acide faible, mais très oxydant. Il dégage son Cl_2 s'il est additionné de HCl, il transforme le sulfure de plomb noir en sulfate ou une solution de H_2S en acide sulfurique et produit un précipité blanc dans l'acétate de plomb (acide plombique) ou un précipité noir dans les sels de manganèse. Il décolore la plupart des colorants organiques dont le tournesol. Il réagit à froid avec du fer en poudre pour former un mélange rouge de chlorure et d'oxychlorure. Avec du mercure, il donne, au bout de plusieurs heures, un dépôt en paillettes blanches d'oxychlorure. A chaud une lame de cuivre y perd son poli et devient jaunâtre. A froid, après plusieurs heures, elle donne une solution bleue et des paillettes blanches. Avec une solution de sulfate de manganèse il donne un précipité noir de bioxyde de manganèse. Versé sur de l'oxyde de chrome vert, il fournit, après plusieurs heures, un liquide coloré en jaune par l'acide chromique. Versé sur de l'oxyde de cuivre noir on voit apparaître, après 48h, un anneau bleu clair sur le pourtour de l'éprouvette. La solution d'acide hypochloreux ne se maintient pas dans la durée, surtout si elle est exposée à la lumière solaire. Le mieux, pour la produite et la conserver le temps de quelques expériences est de travailler avec des flacons inactiniques ou en lumière atténuée.

Voici quelques moyens d'en produire...

- On fait barboter du chlore dans une solution de 50gr de bicarbonate de Na dans un volume de 600 ml d'eau maintenu froid. C'est le moyen le plus simple et de loin le meilleur pour produire la solution la plus concentrée de cet acide.

- On fait longuement passer du chlore dans un drechsel où l'on a mis de l'eau et du carbonate de calcium en poudre. Le contenu du drechsel est maintenu dans de l'eau glacée et agité périodiquement par agitateur magnétique. Après un long moment une sorte de croûte jaune apparaît à la surface du liquide. On débranche le drechsel et on laisse reposer le liquide qui apparaît alors rosé. Versé dans une solution de bleu de bromothymol ou de vert de bromocrésol elle les fait toutes deux tourner au jaune ce qui indique une acidification due à de l'acide hypochloreux.

- On fait barboter du chlore dans une solution d'hypochlorite de sodium. Là encore il y a formation de chlorure de calcium qui reste dissout. Mais si l'on remplace Cl_2 par CO_2, il se forme, outre de l'acide hypochloreux, du carbonate de calcium qui se dépose.

- Pour obtenir cet acide faible mais très oxydant en solution nettement plus concentrée, on préparait jadis de l'oxyde de mercure (II) en partant d'une solution de chlorure mercurique à laquelle on ajoutait NaOH. Le précipité jaune d'oxyde mercurique ainsi obtenu se comporte dans l'eau comme la base Hg $(OH)_2$. On le lavait longuement à l'eau puis on le plaçait, humide, dans un très grand flacon (au moins 2 litres) qu'on remplissait ensuite de Cl_2 en en chassant l'air moins dense. On bouchait et on laissait agir. On recommençait ensuite de nombreuses fois cette opération jusqu'à ce qu'on obtienne une bouillie rougeâtre dans laquelle ne se trouvait presque plus d'oxyde. Il suffisait alors de filtrer. Cette expérience est décrite si sommairement dans la plupart des ouvrages de chimie que le lecteur n'acquiert ainsi aucune idée de sa durée interminable et du danger qu'il y a de respirer à chaque fois un peu du gaz produit pour remplir le ballon par déplacement d'air. C'est, à dire vrai, une expérience à proscrire. Il est bien plus facile de la réaliser d'une manière différente qui ne donne cependant pas un acide aussi concentré. Voici comment procéder : on place l'oxyde de Hg en suspension dans un peu d'eau au sein d'un flacon de type drechsel où on fait arriver du chlore jusqu'à quasi disparition complète de l'oxyde. En effet, si on attendait la disparition complète de l'oxyde, il risquerait de se former du chlorure de mercure (II) qui, dissout dans l'eau, deviendrait une impureté. Le liquide doit normalement avoir une légère couleur jaune or et donner un précipité brun d'oxychlorure de mercure si on l'agite avec du mercure. S'il s'était formé de l'eau de chlore, on obtiendrait un précipité blanc.

- Le monoxyde de dichlore Cl_2O, qui est gazeux à température ordinaire, s'obtient d'une manière assez semblable puisqu'on fait passer le chlore dans un tube refroidi où l'on a mélangé de la pierre ponce à de l'oxyde de mercure qui a été chauffé bien auparavant à 300°. On le recueille sous forme liquide à une température nettement inférieure à -20° car il est très instable et de nature explosive.

Beaucoup des expériences signalées ici au sujet des chlorures décolorants sont de pures curiosités de laboratoire sans véritable utilité pratique. La dernière, qui méritait d'être signalée, est cependant d'une nature trop dangereuse pour être réalisée par un chimiste qui n'a pas encore une longue expérience des manipulations.

9.4. HCl

- On fait arriver HCl gazeux dans un petit flacon d'eau (50 à 100 ml) par un tube se terminant en bec de canard et comportant, plus haut, un réservoir de sécurité où l'eau du flacon pourra s'accumuler dans le cas où elle serait aspirée vers le générateur de gaz. Il est sage, pour éviter que trop d'eau soit aspirée dans ce tube, de ne tremper que de 5mm la pointe de ce dernier dans l'eau. On a soin de placer également dans l'eau, proche de la pointe du tube, le réservoir d'un thermomètre capable de monter jusqu'à 100°. Sitôt que le gaz parvient dans l'eau, un bruit ressemblant à un chuintement se fait entendre. La température de l'eau grimpe peu à peu. Elle peut atteindre facilement 70°.

- On remplit d'eau un tube en U juste un peu au-dessus de ce qui est nécessaire pour fermer le passage de l'air dans la courbe. On trace un trait au niveau atteint par l'eau dans les branches. On fait passer longuement HCl puis on vérifie le niveau : il a monté ! En outre, l'eau est plus chaude. HCl se dissout donc dans l'eau avec dégagement de calories et augmentation du volume. L'augmentation de volume peut paraître logique, mais la dissolution de l'alcool dans l'eau (voir plus loin) montre que le contraire peut pourtant se produire.

- Par un tube d'un diamètre assez large muni d'une ampoule de sécurité, on fait passer à refus HCl dans une solution aqueuse saturée de NaCl. Le surplus des gaz est envoyé au dehors. On voit bientôt se former des cristaux de NaCl qui tombent au fond du flacon et on peut constater que le liquide est devenu acide.

- Faire passer de l'air dans un flacon contenant HCl concentré et, de là, dans une solution de $KMnO_4$ acidulée par H_2SO_4 et chauffée au bain marie à une température de plus ou moins 70°. Le permanganate vire au brun puis au noir et, après mise au repos du liquide, la matière qui s'est formée (MnO_2) tombe au fond du flacon tandis que demeure une solution d'acide hypochloreux très oxydant et décolorant.

- On prépare un tube en U qu'on remplit d'une solution aqueuse de bicarbonate de sodium juste assez

pour obturer le passage de l'air dans la courbe. On fait passer HCl gazeux. On observe que le liquide mousse ou pétille. Lorsque ce pétillement est terminé, on verse le liquide dans une coupelle en porcelaine que l'on fait chauffer doucement pour évaporer le liquide et chasser l'acide. On goûte ce sel : c'est du sel de cuisine NaCl ! A rapprocher du second exemple pédagogique donné précédemment.

- Dans un tube en U placé dans un gros bécher contenant un mélange eau/glace, on verse une petite quantité de MnO_2 puis de l'éther. Ensuite, on fait passer un courant de HCl gazeux bien sec. Il faut être attentif pour observer la formation de petites coulées vertes formées par un tétrachlorure instable soluble dans l'éther. Après l'expérience et décantation, l'éther conserve un moment une teinte bleue.

- Dans un drechsel refroidi à -20° par un mélange glace pilée+$CaCl_2$ et contenant de la térébenthine, on fait arriver à refus du HCl bien sec (passage préalable dans H_2SO_4). On note un brunissement important de l'essence et l'apparition de gouttes huileuses brunes.

- Dans un drechsel ou un tube en U contenant une solution de chlorure cuivrique bleu dans l'acétate d'éthyle, on fait passer un courant de HCl. Le liquide, de bleu-vert, vire au jaune pâle puis au jaune or.

- Faire passer HCl gazeux dans une solution aqueuse concentrée de sulfate de cuivre. On constate que la solution s'échauffe et prend peu à peu une teinte vert émeraude caractérisant la formation d'un chlorure de cuivre (II). De l'acide sulfurique est mis en liberté et peut se découvrir par le PH et un peu de chlorure de baryum en solution aqueuse.

- On prépare un mélange de glycérine et d'acide butyrique. On y fait barboter HCl. Dans le liquide sirupeux, on observe la formation de « nuages » blancs de butyrine.

ATTENTION A L'ACIDE BUTYRIQUE

L'acide butyrique et H_2S on en commun que leur odeur est très désagréable et aisément perceptible à très faible concentration. Une seule goutte d'acide butyrique tombée à terre et ayant imprégné du ciment suffit à empester l'air d'un local pendant des jours. A ne manipuler donc qu'avec grand soin.

- Faire passer à refus HCl dans un drechsel contenant une solution saturée d'acide benzoïque dans l'alcool méthylique. On obtient ainsi un liquide répandant une odeur agréable ressemblant, dit-on, à celle de la goyave. C'est le benzoate de méthyle utilisé en parfumerie dont l'odeur est plutôt celle de l'ambre des parfumeurs. Mélangé à de l'eau salée, le liquide donne un précipité blanc et une huile jaunâtre. Une expérience très semblable peut être réalisée en substituant de l'alcool éthylique à l'alcool méthylique. On obtient alors du benzoate d'éthyle utilisé en parfumerie pour son odeur rappelant, dit-on, les cerises.

9.5. SO_2

Dans certains cas, plutôt que d'utiliser SO_2 gazeux, on utilise sa solution aqueuse dite d'acide sulfureux (H_2SO_3). Je commencerai donc par signaler ces expériences avant les autres...

- Dans une solution d'acide sulfureux, on fait couler une solution bien colorée de permanganate de potassium. Celle-ci se décolore au fur et à mesure qu'elle tombe dans la solution d'acide sulfureux (Voir illustration 69). Un célèbre tour de magie est basé sur ce principe. Un verre d'eau, que l'on peut faire goûter, est versé dans un verre apparemment vide mais dont les parois ont été tapissées d'une fine couche de poudre de permanganate. Aussitôt, l'eau se change en apparence en vin. L'habileté du magicien se mesure à sa capacité de calculer la quantité exacte de permanganate nécessaire pour obtenir un liquide ayant vraiment l'apparence du vin. Ce faux vin est ensuite versé dans un troisième verre où l'on a caché, au fond, une certaine quantité d'acide sulfureux. A mesure qu'il s'écoule, ce « vin » redevient « eau ».



Illustration 69

Ni cette dernière « eau » ni le pseudo vin ne doivent évidemment être proposés à la dégustation !

- Verser H_2SO_3 dans une solution de permanganate de potassium rendue basique par un peu de NaOH. Un précipité noir se forme ainsi que H_2SO_4 qu'on peut mettre en évidence par le chlorure de Ba.

- On prépare une solution aqueuse de SO_2 et on en verse dans une éprouvette où on vient de faire un précipité de sulfure de fer au départ d'une solution aqueuse de sulfate de fer (II) et d'une solution aqueuse de sulfure de potassium ou de sodium. Le sulfure se dissout et le liquide devient laiteux par formation d'un précipité colloïdal de soufre.

- On ajoute goutte à goutte une solution d'acide sulfureux à une solution d'acétate de cuivre. On obtient ainsi un précipité jaune amorphe qu'on décante puis qu'on laisse digérer dans une solution d'acide sulfureux. Celle-ci doit être de beaucoup supérieure au volume du précipité afin d'être nettement en excès. Au fil de plusieurs jours, le précipité se transforme en un composé rouge cristallin de coprosulfite de cuivre puis disparaît progressivement tandis que la solution se teinte progressivement en bleu.
Voici une autre manière de réaliser cette expérience : on fait passer SO_2 à saturation dans de l'acétate de cuivre qui devient alors vert pomme puis bleu clair. En laissant ensuite digérer pendant quelques jours dans un flacon bien bouché, on obtient des cristaux rouges de coprosulfite de Cu.
Remarque : si on arrête l'expérience lorsque la solution est verte et qu'on la laisse reposer, on peut obtenir, après un long moment, un dépôt jaune de sulfite de cuivre

- On fait barboter du SO_2 dans du vin rouge ou, mieux, de l'eau teintée en rose par du vin. La décoloration est bien visible. Si l'expérience avait été faite au départ d'une tache de vin séchée sur du coton qu'on aurait trempé dans H_2SO_3, une coloration jaune aurait subsisté.

- On place des fleurs de différentes couleurs dans un grand bocal fermé et dans lequel on fait alors passer un courant de SO_2. La plupart des fleurs s'en trouvent décolorées. Leur couleur peut dans certains cas reparaître à la longue ou par trempage dans une solution légèrement ammoniacale.

- Dans un ballon à deux cols, on introduit un mélange de KI et KOH en solution aqueuse puis on fait chauffer à un peu plus de 50°. Lorsque cette température est atteinte, on y fait barboter un courant régulier de SO_2. A chaque bulle on observe une sorte d'anneau brun d'iode qui se forme pour disparaître aussitôt. Le liquide devient d'abord jaune puis perd un peu de cette couleur. Si on veut récupérer de l'iodate de potassium, c'est à ce moment qu'il faut arrêter l'expérience et laisser refroidir. L'iodate peu soluble se déposera par le refroidissement. Si on continue à faire barboter SO_2, le liquide redevient jaune puis brun puis violet. Désormais, en effet, chaque bulle de SO_2 fait apparaître un peu plus d'iode qui ne se combine plus.

- Dans une solution concentrée de carbonate de sodium portée à plus ou moins 40° on fait barboter du SO_2 à refus. Par refroidissement lent une grande quantité de bisulfite de Na se dépose « en neige ». Si, à l'inverse, la solution de carbonate de sodium est refroidie tout au long de l'expérience dans un bain d'eau + glace, le liquide reste tel quel, sauf qu'il montre désormais un Ph neutre alors qu'au départ le Ph était nettement basique.

- On fait passer SO_2 dans un erlenmeyer contenant 200 ml d'eau additionnée de Br_2 liquide. Ce dernier reste alors au fond du vase sous forme d'une grosse goutte. L'erlenmeyer est posé sur un agitateur magnétique afin de brasser le brome. L'eau se décolore rapidement et le brome disparaît peu à peu. On distille ensuite. Au départ, il s'écoule une eau acide, mélangée de SO_2. Puis seulement de l'eau. Il reste enfin dans le vase de départ, une solution de HBr qui, si on monte la température à 125° distille en donnant du HBr à 48%.

- Faire passer SO_2 dans une solution d'iode dans l'alcool méthylique. Le liquide devient peu à peu jaune à brun (selon la concentration de l'iode). Il y a formation d'acide iodosulfurique, un acide sans grande utilité. Tel quel, le liquide obtenu réagit fortement, à froid, avec le fer et le zinc ; beaucoup plus lentement avec le cuivre et pas du tout avec l'aluminium. Après 24 heures, dans le flacon où le fer a réagi, il y a libération d'iode et formation d'un sulfure de fer.

- Faire passer SO_2 dans de l'eau chaude contenant MnO_2 en poudre fine. Les particules de MnO_2 disparaissent peu à peu tandis que le liquide s'échauffe davantage. Il y a production de $MnSO_4$. Si, à l'inverse, l'eau est refroidie tout au long de l'expérience, il y a production d'un autre sel : le dithionate ou hyposulfite de manganèse MnS_2O_6.

- On fait barboter du SO_2 dans un flacon de type drechsel posé sur un agitateur magnétique et contenant un lait de chaux. Lentement, le lait de chaux jaunit puis le liquide s'éclaircit complètement tandis qu'il s'échauffe légèrement. On a ainsi obtenu une solution de sulfite de chaux dans H_2SO_3, laquelle, versée dans de l'eau de chlore, fait perdre à celle-ci immédiatement sa couleur jaune puis son odeur. Le sulfite de calcium est en effet un puissant déchlorurant. Si on chauffe la solution et qu'on la laisse ensuite refroidir, le sulfite de calcium se dépose en cristaux car il est peu soluble dans l'eau. Si on laisse décanter, qu'on verse le liquide puis qu'on laisse tomber quelques gouttes de H_2SO_4 sur les cristaux blancs, du SO_2 se dégage.

- Dans une grande éprouvette on verse une solution de sulfate de nickel puis une solution NaOH. Un précipité vert se forme. On laisse décanter puis on lave à plusieurs reprise. On partage ensuite en deux parties. Dans la première, on verse de l'ammoniaque. Progressivement, il se forme une solution bleutée. Dans la seconde partie, on fait passer SO_2 à refus. La solution commence par devenir vert caca d'oie puis, progressivement, s'éclaircit pour devenir finalement d'un beau vert transparent. Mélangée à de l'ammoniaque, cette solution devient d'un beau bleu rappelant le bleu céleste obtenu avec les sels de cuivre (Voir illustration 70).


Illustration 70

- On fait barboter SO_2 dans de l'eau contenant, en suspension, du carbonate de magnésium. Le liquide devient transparent car il se forme du sulfite de Mg soluble.

- Préparer un précipité d'hydroxyde ferrique par ammoniaque + $FeCl_3$. Le laver et y faire barboter SO_2. La couleur vire au vert du fait de l'apparition d'un mélange de sulfite de fer et de dithionate de fer.

- Faire passer SO_2 dans une solution de chlorure ferrique. Ensuite, ajouter NaOH. Le précipité est vert au lieu de rouge (Voir ce qui a été dit plus haut de la préparation du sulfate ferreux). Cette réaction, déjà sensible à froid, fonctionne encore mieux à chaud.

- On prépare une solution saturée de chlorate de potassium et on y ajoute quelques gouttes d'une solution de nitrate d'argent. Rien ne se passe. On y fait barboter SO_2. Un précipité blanc se forme et devient mauve au soleil. Le chlorate a donc été transformé en chlorure. On peut, bien entendu, ajouter la solution de nitrate d'argent après avoir fait barboter le SO_2 pendant quelques minutes.

- Dans une solution de chlorure de cuivre (I) dans HCl on fait passer SO_2. Il se forme un précipité de soufre et du chlorure de cuivre (II) bleu. Il faut laisser décanter pour mieux voir ce résultat.

- On prépare une solution pas trop forte (couleur bleu clair) de $CuSO_4$ et on la fait bouillir. Puis on y fait passer SO_2 jusqu'à changement de couleur (vert émeraude). On la verse alors dans une solution de KI préalablement bouillie pour en chasser l'air. Il se forme un précipité blanc d'iodure de cuivre (I) très peu soluble dans l'eau ou le CS_2.
Si on avait fait réagir le sulfate de cuivre directement sur KI on aurait obtenu un précipité vert-brun (voir à ce sujet le *Traite de chimie minérale de Paul Pascal*).
La même expérience peut être réalisée avec une solution de $CuCl_2$ d'un beau bleu clair acidifiée par 8% d'acide acétique glacial. On observe la même transformation de couleur et la même réaction avec une solution de KI.
Si, d'autre part, on laisse reposer longuement la solution vert émeraude du départ, elle finit par laisser déposer un sulfite blanc en beaux cristaux fins. Ce dépôt cristallin ne change pas de couleur en lumière atténuée, mais en plein soleil, il prend une couleur rouge très sombre, presque noire. Si on le fait sécher, il donne des cristaux verts.

- Faire passer SO_2 dans une solution contenant à la fois $CuSO_4$ et KBr. CuBr blanc insoluble se dépose. Il peut se dissoudre dans HNO_3 et bleuit à l'air.

- On fait barboter SO_2 dans H_2O à laquelle on a ajouté un peu de poudre de Zn. Un liquide jaune orange se forme. C'est de l'acide hydrosulfureux H_2SO_2 qui précipite, en les colorant, les sels de cuivre (I) et (II). Cet acide ne se conserve pas car il laisse rapidement déposer son soufre.

- On fait barboter SO_2 dans une solution de pentasulfure de potassium brun-jaune. Le liquide passe au jaune or en devenant trouble, puis devient complètement laiteux par suite de formation d'un précipité

colloïdal de soufre. Si on y verse une solution d'iode dans l'alcool ou dans l'eau, la couleur brune de l'iode disparaît car outre du soufre il s'était également formé de l'hyposulfite de potassium.

- On fait barboter SO_2 dans la solution d'un sulfure alcalin. Celle-ci reste incolore ou le devient si elle était un peu jaunie par des traces de polysulfure. Si on ajoute ensuite quelques gouttes d'eau iodée, on voit que celle-ci se décolore parce qu'il s'est formé de l'hyposulfite.

- On fait barboter SO_2 dans un lait de chaux. Il se forme un hydrosulfite $Ca(HSO_3)_2$ qui est un puissant décolorant/désinfectant (il décolore également l'iode).

- Dans un drechsel, on verse une solution de chromate de potassium jaune qu'on acidifie aussitôt avec HCl. La coloration passe alors du jaune à l'orange (formation de bichromate). On y fait ensuite barboter du SO_2. Rapidement, la couleur du liquide se modifie. Elle devient d'abord brunâtre, puis passe au vert olive opaque et, enfin, au bleu canard bien limpide. On peut, évidemment, commencer directement cette expérience avec une solution de bichromate de potassium.

- On dissout 25 gr de bichromate de potassium dans 150 ml d'eau et on y ajoute 8 gr d'acide sulfurique concentré en agitant et en refroidissant autant que possible. On place ensuite cette solution dans un tube en U plongé dans un bac d'eau glacée et on fait passer SO_2 à vitesse modérée jusqu'à coloration brun/mauve. Une réaction complexe se produit et, au final, il se forme de l'alun de chrome qu'il faut laisser cristalliser.

- Faire passer SO_2 dans de l'acide chromique. La coloration vire au vert-violet par formation de sulfate chromique.

- On fait bouillir une solution de chlorure mercurique et, après avoir coupé la flamme, on y fait barboter SO_2. Il se forme immédiatement un précipité blanc de calomel qui ne se formerait pas à froid. Si on lave bien à l'eau ce précipité et qu'on lui ajoute enfin de l'eau et des cristaux de NaCl puis qu'on chauffe, la teinte devient grise par formation de gouttelettes de mercure.

- On prépare de l'oxyde mercurique jaune en faisant réagir une solution d'hydroxyde de potassium sur une solution de chlorure de mercure (II). On laisse décanter puis on lave. On agite avec de l'eau distillée et on y fait passer SO_2. Dans un premier temps, rien ne semble se produire ; puis, assez rapidement, la solution jaune opaque s'éclaircit et devient complètement incolore et transparente. Si on poursuit le passage de SO_2 dans cette solution, elle perd très progressivement sa limpidité et devient grisâtre par formation de microscopiques gouttelettes de mercure. On laisse reposer. Deux couches de précipités se déposent : une grise au fond, surmontée d'une blanche.

- On fait barboter SO_2 dans une solution de NaOH. Il se forme un sulfite de Na reconnaissable à ce qu'une addition de H_2SO_4 laisse échapper SO_2 sans précipiter du soufre. Si la concentration de NaOH est forte (par ex. 50 gr NaOH dans 100 gr d'eau), le liquide s'épaissit très vite et devient pâteux.

- Faire passer SO_2 dans la solution d'un nitrate. Il se forme un sulfate et NO_2 se dégage.

- Saturer de SO_2 une solution de 15 gr de KOH dans 300 ml H_2O puis ajouter 38 gr de nitrite de K dilué dans 150 ml de H_2O. Après quelques minutes, des cristaux de nitrosulfonate de K apparaissent et se déposent.

- On fait passer SO_2 dans une solution de nitrite de sodium ou de potassium. Le liquide s'échauffe et jaunit en tirant un peu vers le brun (selon la concentration). Si on stoppe rapidement, qu'on filtre et laisse refroidir, on obtient ensuite une cristallisation d'un mélange de sels complexes. Si on poursuit l'expérience, le liquide finit par se décolorer et devient même pétillant.

- Faire passer SO_2 dans de l'acide nitrique fumant. Peu à peu l'acide s'échauffe et du NO_2 finit par se dégager. En fait, selon les températures et les quantités en présence, il se produit une série de combinaisons complexes. La littérature signale par exemple un composé cristallin d'acide nitrosulfurique.

- On fait barboter SO_2 dans HNO_3 dilué de moitié. On observe la formation de vapeurs rutilantes. Après une minute ou deux, on arrête le passage du gaz et on laisse refroidir. Le liquide du flacon réagit alors avec une solution de chlorure de baryum pour former un précipité blanc, signe qu'il s'y est formé de l'acide sulfurique. Il se forme en fait $H_2SO_3 + NO_2$ ou plutôt HNO_2 qui devient aussitôt N_2O_3. La formation d'acide

sulfurique provient de la réaction entre H_2SO_3 mis en contact avec l'eau et l'air.
Certains chimistes disent que pour obtenir ce résultat il faut chauffer l'acide nitrique entre 60 et 80° ; mais il m'a semblé que ce n'était vrai que si l'acide était très dilué. En effet, quand l'acide n'est dilué que de moitié comme précisé ici, la formation de H_2SO_4 est obtenue à température ambiante.

- Faire passer SO_2 dans de l'ammoniaque. Il se forme du sulfite d'ammonium qui a tendance à se déposer à la sortie des tubulures ou sous la tubulure d'arrivée dans le réactif. Il ne faut donc pas travailler avec des tubes d'un trop petit diamètre pour éviter les risques de bouchage. On peut laisser évaporer le liquide et recueillir le sel pour le faire réagir sur H_2SO_4 et produire à nouveau du SO_2.

9.6. CO

- On prépare une solution de nitrate d'argent ammoniacal en versant lentement NH_4OH dilué dans une solution de nitrate d'argent jusqu'à disparition complète du précipité (voir ce qui a été dit du nitrate d'argent ammoniacal à la quatrième expérience de la page 37). Ensuite, on fait passer un courant de CO. Ag se dépose (le liquide noircit) et CO_2 se dégage.

- CO passant dans $KMnO_4$ acidulé par H_2SO_4 le décolore. A froid, la couleur peut devenir framboise, puis, après repos, laisser apparaître un dépôt et rester jaunâtre avant que le dépôt disparaisse à son tour et que la totalité du liquide devienne transparente. La réaction est plus rapide si l'opération se fait à chaud.

- On prend trois drechsels. Dans le premier on place de l'eau de chaux. Dans le second une solution faible (jaune-orange) d'acide chromique et dans le troisième de l'eau de baryte, plus sensible que l'eau de chaux pour déceler du CO_2. On y fait passer un courant de CO. Le premier drechsel a pour but de retenir toute trace éventuelle de CO_2. Progressivement, on constate que l'eau de baryte du troisième drechsel se trouble. CO réagit en effet avec l'acide chromique en libérant du CO_2. L'expérience, simple dans son principe, n'est cependant pas aisée à réaliser, cette réaction n'étant ni rapide ni très démonstrative.

9.7. CO_2

REMARQUE

L'eau minérale gazeuse de Spa, très peu chargée en sels minéraux, peut être considérée, au laboratoire, comme une solution d'acide carbonique. Idem en ce qui concerne les eaux pétillantes obtenues grâce à des machines fonctionnant au moyen de cartouches de gaz carbonique et qui sont désormais en vente dans de nombreux supermarchés.

- Faire passer du CO_2 dans de l'eau de chaux. Il se forme très vite un précipité blanc de carbonate de calcium. Ce précipité est soluble dans HCl. Si on continue à faire passer le CO_2 dans l'eau troublée par le précipité, celle-ci finit par redevenir transparente, le précipité se dissolvant dans l'acide carbonique formé au contact de l'eau et du CO_2. Telles sont les bases de la formation des grottes, des stalactites et des stalagmites.
On peut réaliser cette expérience d'une manière encore plus frappante en alignant plusieurs flacons d'eau de chaux dans lesquels un courant de gaz carbonique viendra barboter. On verra alors beaucoup mieux le cycle qui, dans chacun des flacons successifs fera se troubler l'eau de chaux puis la fera redevenir limpide.
Faire les mêmes expériences et constatations en utilisant, en lieu et place de l'eau de chaux, de l'eau de baryte. Le précipité est alors constitué de carbonate de baryum, mais lui ne se dissoudra pas dans un excès de CO_2.

- Dans 50 à 100 ml d'eau de javel, on fait passer à refus du CO_2 préalablement lavé dans un peu d'eau. On arrête quand la solution semble commencer à dégager des bulles gazeuses. On prend quatre éprouvettes. On met un peu de tournure de cuivre dans les deux premières et un peu de fer en poudre dans les deux autres. Dans la première et la troisième, on vide 3 à 4 cm de l'eau de javel traitée au CO_2. Dans la deuxième et la quatrième, on verse 3 à 4 cm d'eau de javel non traitée. Si rien ne se passe dans la seconde éprouvette, la première, en revanche, se colore progressivement en bleu clair. Et si une sorte

de « rouille » apparaît dans la quatrième, le même phénomène se produit bien plus rapidement dans la troisième. Traitée par le gaz carbonique, l'eau de javel s'est en effet transformée en acide hypochloreux.

- Faire longuement passer CO_2 dans une solution d'ammoniaque. Il se produit un échauffement et de la « fumée » qu'on condense en la faisant passer dans un tube de réfrigération assez large. On obtient ainsi du carbonate acide d'ammonium appelé également carbamate d'ammonium.

- On prépare un acétate basique de plomb en dissolvant de l'acétate de plomb dans l'eau et en y ajoutant un peu de litharge avant de faire chauffer. On filtre ensuite. Dans le liquide filtré parfaitement limpide, on fait barboter CO_2. Il se forme aussitôt un gros précipité de carbonate de plomb ou céruse, utilisé jadis par les peintres pour faire des peintures blanches.
Le chimiste Thénard conseilla jadis d'ajouter 7% de glycérine afin de rendre le liquide plus sirupeux avant d'y envoyer le CO_2. Je le déconseille car dans ce cas la céruse risque de se prendre en une masse compacte qu'il n'est pas facile de nettoyer.
L'expérience peut également être réalisée en commençant par faire dissoudre de la litharge en excès dans de l'acide acétique.

- On fait barboter CO_2 dans du silicate de soude non dilué. Il se forme rapidement de gros « cristaux de soude » transparents, à savoir du carbonate de sodium. Certains auteurs disent qu'il faut utiliser le silicate dilué. C'est inexact. En effet, dans ce cas, le carbonate qui se forme se dilue sans former de suite de gros cristaux. L'expérience doit cependant être assez brève car il y a de gros risques de bouchage du tube d'arrivée du gaz.

- On fait barboter assez longuement CO_2 dans une solution aqueuse de chromate de potassium. On constate qu'elle devient orange par formation de bichromate.

- On fait longtemps barboter CO_2 dans un flacon où l'on a mis de l'eau et de la poudre de fer préalablement bien lavée/décapée au HCl. Enfin, on filtre et on ajoute une solution de ferrocyanure de K qui vire au vert, signe qu'il s'était formé du carbonate de fer.

- On prépare une solution de carbonate de sodium à laquelle on ajoute une ou deux gouttes de phénolphtaléine alcoolique. La solution se colore vivement. On y fait longuement barboter CO_2. Lentement, la phénolphtaléine se décolore.

- On prépare une solution de 12 gr de bicarbonate de sodium dans 200 ml d'eau. Tout le bicarbonate ne se dissout pas car la solution finit par se saturer. On la verse dans un ballon de 500 ml. On prélève 1 cm^3 de cette solution qu'on mélange avec 200 ml d'eau et on place cette seconde solution dans un autre ballon de 500 ml. Dans chacun des deux ballons, on ajoute quelques gouttes de solution alcoolique de phénolphtaléine. Le ballon contenant la solution concentrée reste incolore si la température est de l'ordre de 0 à 15°. A 20° il devient très légèrement rose. La teinte de l'autre ballon vire immédiatement au rose soutenu. On fait chauffer la solution concentrée et on amène le gaz qui s'en échappe dans le ballon de la solution très diluée. A mesure qu'on chauffe, la teinte du ballon chauffé tend de plus en plus vers le rouge violet qui est atteint à 50° tandis que le ballon recevant le CO_2 perd sa coloration.

- On fait barboter ensemble NH_3 et CO_2 bien secs dans une solution saturée de NaCl. Progressivement, et surtout après refroidissement, le liquide se trouble par formation de bicarbonate de soude.

- On fait barboter ensemble et autant que possible par parts égales, NH_3 et CO_2 bien secs dans de l'alcool absolu contenu dans un flacon réfrigéré par un mélange glace+NaCl. Après un long moment, on laisse reposer. Du carbamate d'ammonium va apparaître peu à peu en fines aiguilles blanches qui vont « faire prendre » une bonne partie du liquide. On peut éventuellement faire sécher sur de la pierre poreuse. L'opération peut également se faire sans refroidir l'alcool, mais c'est moins efficace.

9.8. H_2S

- On fait barboter du H_2S dans un lait de chaux. Ce dernier change peu à peu de couleur car il se forme un polysulfure de calcium.

- Faire barboter H_2S dans une solution d'émétique (à savoir un mélange de tartrate de potassium et d'antimoine qui fut longtemps utilisé en médecine, à faibles doses, comme vomitif). On obtient ainsi un

précipité rouge.

- Faire barboter H_2S dans H_2SO_3. On obtient un dépôt de soufre.

- Faire barboter H_2S dans de l'eau de javel. On voit se former un dépôt de soufre sur les parois. En même temps il se forme HCl qui, en réagissant sur l'hypochlorite, en dégage du chlore.

- Faire passer H_2S dans CS_2. Il y a formation d'acide thiocarbonique H_2CS_3 peu stable qui se redécompose rapidement en CS_2 et H_2S. On peut mettre en évidence l'acide obtenu par des réactifs colorés.

- Faire barboter H_2S dans un tube où l'on a placé quelques gouttes de brome couvertes par une dizaine de centimètres d'eau de brome. Peu à peu, le brome disparaît et l'eau devient jaune à cause du soufre qui se forme. Laisser reposer le liquide et décanter (à l'abri de la lumière). On obtient ainsi une solution de HBr. Pour faire disparaître le H_2S qui reste dans cette solution, il suffit de la chauffer. Si on la distille, un HBr à 48% passe à 125°.

- Faire barboter H_2S dans une solution de permanganate acidulée par quelques gouttes de H_2SO_4. On obtient une solution laiteuse causée par un dépôt de soufre. Un sel manganeux se forme également. En fonction de la concentration du permanganate, la réaction varie évidemment en durée mais peut donner aussi bien un liquide relativement clair que très trouble.

- Faire barboter H_2S dans de l'eau oxygénée à 33% diluée de moitié. La solution devient laiteuse par formation de soufre.

- Faire barboter H_2S dans une solution aqueuse de SO_2 (H_2SO_3). Un précipité colloïdal de soufre se forme.
L'expérience peut également être réalisée en phase aqueuse, c'est-à-dire avec deux solutions de ces gaz dans l'eau.
On peut également faire barboter en quantités égales H_2S et SO_2 dans de l'eau tiède. Il se forme alors de l'acide pentathionique $H_2S_3O_6$. En saturant ensuite par le carbonate de baryum et en ajoutant de l'alcool, on peut obtenir la cristallisation du sel correspondant de baryum. Cette expérience est cependant loin d'être démonstrative.

- On prépare une solution aqueuse d'acétate de cadmium et on la divise en deux parties égales. La première est placée telle quelle dans un drechsel. On ajoute quelques gouttes de HCl à la seconde et on la place dans un autre drechsel fixé dans un bain marie de +/- 80°. On fait passer H_2S préalablement lavé dans l'eau dans le premier drechsel puis, ensuite, dans le second. Dans le premier, on observe d'abord une coloration rouge sang qui, progressivement, devient jaune canari, tout le liquide étant ainsi coloré. Dans le second, on obtient un précipité orangé qui tombe rapidement au fond du liquide (Illustration 71).


Illustration 71

- Faire barboter H_2S dans une solution de nitrite de sodium préalablement acidulée avec un peu de HCl sans se préoccuper des vapeurs rutilantes qui vont se dégager au moment de l'introduction de l'acide (ne pas les respirer cependant). Un dépôt de soufre apparaît et de nouvelles vapeurs rutilantes se dégagent.

- Faire barboter H_2S dans $FeCl_3$. Il y a dépôt de S et formation de $FeCl_2$ et HCl.

- Dans une solution chlorhydrique de chlorure de mercure (II), faire barboter H_2S. On obtient un précipité d'abord blanc jaunâtre qui devient ensuite brun-rouge puis noir.

- Faire barboter H_2S dans une solution aqueuse d'anhydride chromique. Le liquide devient verdâtre à cause de la formation d'oxyde de chrome vert et il y a dépôt de soufre.

- Faire barboter H_2S dans une solution acide de bichromate de K. Il se forme un mélange complexe, sombre, de polysulfure, sulfite et hyposulfite avec fort dépôt de S. Le dépôt de soufre est encore plus important lorsque la solution n'a pas été acidifiée.

- Dans une solution d'anhydride arsénieux, ajouter un peu de HCl puis faire barboter H_2S. Un précipité jaune de trisulfure d'arsenic (auquel on a donné jadis le nom d'orpiment) apparaît. Ce sulfure pourra être recueilli en laissant s'évaporer le liquide à l'air libre ou dans un dessiccateur. Il se dissoudra aisément dans un sulfure alcalin ou l'ammoniaque.
Si, lorsqu'on a obtenu le sulfure, on ajoute NaOH, le précipité se dissout complètement et le liquide retrouve sa transparence. Si ensuite on ajoute HCl pour neutraliser NaOH, le précipité jaune reparaît de plus belle.
Si, au départ, on dissout l'anhydride arsénieux dans un excès d'acide chlorhydrique, au passage de H_2S on obtient du soufre.
L'expérience peut être conduite d'une manière différente en utilisant une solution aqueuse de H_2S. Dans 50 ml d'eau distillée portée à ébullition on dissout une pointe de lancette d'anhydride arsénieux, ce qui donne une solution aqueuse d'acide arsénieux. On y verse ensuite la solution aqueuse de H_2S. Le liquide jaunit par formation de trisulfure d'arsenic. Selon les concentrations, le liquide peut être jaune limpide ou trouble par formation d'un précipité colloïdal.

- Préparer une solution alcoolique d'acide picrique. Y ajouter un peu d'ammoniaque et y faire passer longuement H_2S. On ne sent pas l'odeur caractéristique de H_2S et le liquide se colore tout doucement en jaune foncé, puis orange, puis rouge tandis que du soufre se dépose. Il s'est formé de l'acide picraminique.

- Faire passer H_2S dans une solution d'acétate de plomb. Il se forme aussitôt un précipité de sulfure de plomb noir. Le papier humide au sulfure de plomb est d'ailleurs le réactif le plus couramment employé pour caractériser le sulfure d'hydrogène.

- On fait passer H_2S dans une solution fraîche de chlorure stanneux légèrement acidulée par HCl. Il se forme immédiatement un précipité brun-noir de sulfure.

- Dans un ballon tricol contenant de l'eau froide, on fait barboter ensemble Cl_2 et H_2S. On observe la formation de soufre qui rend l'eau laiteuse. Elle devient également acide car il se forme du HCl.

- On fait passer H_2S dans un flacon contenant de l'acide sulfurique concentré et, de là, dans un flacon contenant une solution aqueuse pas trop concentrée de permanganate de potassium. On remarque que l'acide se trouble, devient laiteux puis laisse déposer du soufre jaune tandis que, dans le second flacon, le permanganate se décolore parce qu'il réagit avec du SO_2. La conclusion est qu'il ne faut jamais dessécher H_2S en le faisant passer dans H_2SO_4.

- Faire barboter H_2S dans de l'acide nitrique bouillant, lequel est placé dans un ballon bicol dont la sortie est précédée d'un réfrigérant à reflux. Des vapeurs rutilantes apparaissent immédiatement. Après un certain temps, on laisse refroidir. Le liquide acide, dans le ballon, réagit avec le chlorure de baryum, indiquant qu'il s'est formé de l'acide sulfurique.

- Faire barboter longuement H_2S dans de l'eau contenant en suspension de l'hydroxyde de baryum. Lentement, le liquide prend une coloration d'un bleu grisâtre due à ce qu'il contient, en suspension, le sulfure insoluble. On laisse décanter. On verse la plus grande partie du liquide et on ajoure quelques gouttes de HCl. Aussitôt le liquide mousse vivement et devient transparent. L'odeur d'oeuf pourri caractéristique de H_2S est perçue.

- On fait passer très longuement des bulles de H_2S dans un flacon posé sur agitateur magnétique et contenant de l'eau mélangée d'un peu de carbonate de strontium. Après avoir laissé reposer, on voit que le liquide a pris une couleur jaune-verdâtre et que le dépôt est gris-vert, voire légèrement bleuté. Il s'est formé du sulfure de strontium.

- De l'eau distillée contenant du molybdène en poudre et dans laquelle on a fait barboter un moment H_2S avant de fermer le flacon donne assez rapidement un liquide jaune sur lequel l'ammoniaque est sans effet mais que H_2O_2 décolore.

9.9. NH_3

- On fait arriver du NH_3 sec dans de l'acide acétique glacial. Il se forme d'abord un fort brouillard blanc au-dessus du liquide et ce dernier s'échauffe de plus en plus. Puis le brouillard disparaît peu à peu. On laisse encore passer NH_3 pendant un certain temps puis le liquide, devenu sirupeux, est conservé tel quel. C'est désormais une solution concentrée d'acétate d'ammonium. Il vaut mieux conserver ce sel ainsi car il est très déliquescent.
Si on chauffe ou distille ce liquide, il y a décomposition en acide acétique, en ammoniaque et en acétamide, ce qui n'a guère d'intérêt.

- Préparer une solution de tannin/acide tannique dans l'alcool absolu. Y faire barboter NH_3 sec. De gros flocons de tannate d'ammonium se forment.
Si on fait usage de tannin dans de l'alcool dilué on obtient des gouttes huileuses.

- On fait barboter NH_3 dans une solution relativement peu concentrée de HCl dans laquelle on a mis un indicateur coloré qui vire lorsque tout l'acide a été neutralisé. On chauffe ensuite le liquide, on recueille le solide qui dépose et on le broie avec un peu de chaux pour montrer qu'il s'agit de chlorure d'ammonium car ce broyage produit de l'ammoniac aisément identifiable à son odeur.

- Faire barboter de l'ammoniac bien desséché dans une solution faible d'anhydride chromique (acide chromique). Après un moment, d'orange, la couleur du liquide passe soudainement au jaune canari qui distingue l'ion chromate par rapport à l'ion bichromate.

- On fait passer NH_3 dans du brome sous couche d'eau. Au tube d'évacuation, assez court et large, on adapte un flacon ou un large tube bien refroidi. Lentement, la couleur du brome disparaît tandis que des cristaux blancs se déposent là où ils rencontrent des parois froides. Lorsque le liquide devient subitement complètement incolore, on cesse l'expérience et on recueille à la fois ce liquide qu'on peut faire cristalliser (bromure d'ammonium) et les cristaux déjà présents de la même substance. Contrairement à celle qui s'effectue entre le chlore et NH_3, où il peut se former du chlorure d'azote explosif, cette expérience-ci est absolument sans danger car il ne se forme jamais de bromure d'azote.
On peut de même réaliser sans danger cette expérience en faisant se rencontrer le brome et l'ammoniac à l'état gazeux chacun. On opère alors par exemple dans un grand ballon tricol plongé dans de l'eau glacée, le troisième col servant à l'évacuation de ce qui ne s'est pas déposé.

- On fait passer NH_3 bien sec dans une solution de nitrate de cuivre. Il se forme rapidement un précipité épais bleu-clair de nitrate de cuivre ammoniacal. Si on verse ensuite HCl dans ce précipité, on obtient une solution d'une belle couleur émeraude.

- On fait barboter NH_3 dans une solution aqueuse de sulfate de nickel. Il y a formation d'un sulfate de nickel ammoniacal bleu.

- Dans un ballon, on place au moins 250 ml d'ammoniaque bien concentré que l'on fait chauffer lentement pour en extraire une grande quantité de NH_3. Celui-ci est bien desséché sur de la chaux vive puis vient barboter sous forme de petites bulles nombreuses dans une solution de résorcine dans l'éther. L'opération dure plusieurs minutes avant qu'enfin l'éther se trouble et laisse déposer des cristaux mauves qui, exposés à l'air, absorbent l'humidité.

9.10. NO - NO_2 - N_2O_3

- On prépare NO par l'action de l'acide nitrique sur Cu et on le fait passer dans un tube où l'on a placé un tampon imbibé de CS_2. Le tube se termine par un bec. On attend que le tube ou passe le gaz soit vidé de ses vapeurs rouges (pour éviter le mélange explosif des vapeurs de CS_2 avec l'air) et on enflamme à l'extrémité du bec : on obtient ainsi une flamme très éclairante bleue**.**

- Dans un grand drechsel, on verse de l'eau très légèrement alcaline et du bleu de bromothymol qui colore le liquide en bleu. On y fait ensuite barboter du NO. La coloration du liquide passe immédiatement au jaune ou jaune orangé par formation d'acide.

- On fait arriver NO bien sec par un col d'un ballon quadricol. Quand le ballon a perdu sa couleur orange, on y fait arriver également Cl_2 lui aussi bien sec. Le troisième col permet l'échappement des gaz.. Il se

forme du chlorure de nitrosyle (NoCl) jaunâtre. Par le quatrième col relié à un entonnoir à robinet, on introduit alors un peu d'eau et on laisse se poursuivre la réaction en continuant à envoyer les deux gaz. L'eau s'échauffe et il y apparaît des bulles. Il s'y forme HCl et HNO_2, les deux acides étant repérables par le PH et le premier identifiable par le nitrate d'argent.

- On prépare un appareil à NO (cuivre + HNO_3) et on le place dans un grand vase refroidi par des glaçons dans de l'eau (0° C). Lorsque l'appareil cesse d'être rouge/orange et qu'il n'y a plus que du NO qui s'en dégage, on fait passer ce dernier successivement dans quatre flacons laveurs. Le premier contient du HNO_3 fortement dilué. Le second du HNO_3 moyennement dilué. Le troisième du HNO_3 à +/- 68 % et le quatrième une solution de sulfate de fer (voir illustration 58).



Illustration 72

Le premier flacon se colore légèrement en bleu. Le second en vert. Le troisième en jaune/orangé. Le dernier en brun noir. Les trois premiers restent stables tandis que le dernier se décolore assez rapidement en s'oxydant.
Si le liquide du quatrième flacon est chauffé, il abandonne aussitôt son gaz et redevient transparent.
Si, au contraire, on refroidit énergiquement le liquide du quatrième flacon en le plaçant dans un bain de glace et qu'on y verse une bonne dose d'alcool absolu, une combinaison complexe de sel ferreux se dépose en cristaux d'une couleur vert pâle.

- On fait passer NO dans H_2O_2. Après peu de temps on peut vérifier la formation de HNO_3.

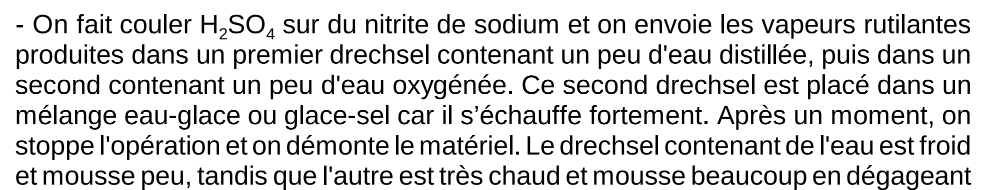
- Dans un drechsel contenant une solution jaune de chromate de potassium, on fait passer longtemps à refus du NO jusqu'à ce que le liquide mousse. Il se colore d'abord en orange, puis en brun, puis en noir et, enfin, en mauve. Après avoir chassé le NO qu'il contenait encore en y faisant passer une grande quantité d'air, on constate que le liquide est en fin de compte de couleur bleue. Si on y verse HCl, ou une solution aqueuse de ferrocyanure de potassium ou encore de ferricyanure de potassium, on obtient à chaque fois d'autres couleurs (vert olive, magenta etc), variables selon la durée pendant laquelle la réaction a été prolongée.

- En faisant couler goutte à goutte H_2SO_4 dans une solution de nitrite de sodium, on produit un mélange de NO et NO_2 donnant au final du N_2O_3 que l'on fait aussitôt barboter dans une solution de KI ou NaI. De l'iode se libère aussitôt, aisément reconnaissable en présence de CS_2, de chloroforme ou d'amidon.

- On fait couler lentement du H_2SO_4 sur du nitrite de sodium solide. Le mélange de gaz produit fournissant en fin de compte du N_2O_3, est envoyé barboter dans 10 à 20 ml de H_2SO_4 concentré refroidi par un mélange d'eau et de glace. Il faut un long moment pour qu'apparaisse de petits cristaux blancs de sulfate acide de nitrosyle. Parfois, ceux-ci n'apparaissent qu'en fin d'expérience, lorsqu'on agite à l'air libre le flacon où rien ne semblait s'être produit. Mais ils disparaissent bientôt. Au contact de l'air humide, ils forment en effet de légères vapeurs rutilantes. On peut alors verser l'acide dans au moins vingt fois son volume d'eau et agiter le tout à l'aide d'une baguette en verre. Là encore, des vapeurs rutilantes vont se dégager. Si on est attentif, on peut observer de fugaces colorations bleues qui sont engendrées par la formation d'acide nitreux très instable en solution dans l'eau froide.

- On fait couler goutte à goutte H_2SO_4 sur du nitrite de Na solide et on dirige le gaz produit dans un flacon laveur contenant de l'eau refroidie par un bain de glace + eau. Peu à peu, le flacon se colore en bleu par formation d'acide nitreux instable (voir illustration 73). Ce liquide, versé dans une solution de permanganate de potassium, la décolore immédiatement. Versé dans une solution d'acide chromique ou de mélange sulfochromique, il y provoque un changement de teinte allant du bleu-vert au mauve, selon les concentrations. Versé dans une solution d'un bromure ou d'un iodure alcalin il en chasse respectivement le brome ou l'iode avec dégagement de NO. Il transforme également les ions Fe+++ en ions Fe++. Si, en revanche, on verse quelques grains de sable dans le liquide bleu, ces derniers provoquent un dégazage rapide sous forme de vapeurs rutilantes.
Au chapitre 12.3. sera décrite une autre méthode, rapide et efficace, pour obtenir aisément cet acide nitreux instable au départ d'un simple mélange d'acide chlorhydrique et d'une solution de nitrite de sodium..


Illustration 73



- On fait couler H_2SO_4 sur du nitrite de sodium et on envoie les vapeurs rutilantes produites dans un premier drechsel contenant un peu d'eau distillée, puis dans un second contenant un peu d'eau oxygénée. Ce second drechsel est placé dans un mélange eau-glace ou glace-sel car il s'échauffe fortement. Après un moment, on stoppe l'opération et on démonte le matériel. Le drechsel contenant de l'eau est froid et mousse peu, tandis que l'autre est très chaud et mousse beaucoup en dégageant des vapeurs rutilantes. Un indicateur de PH montre que les liquides des deux drechsels sont acides, mais que celui contenant au départ de l'eau l'est beaucoup moins que celui qui contenait, au départ, de l'eau oxygénée. On laisse tomber un morceau de cuivre dans chacun des deux drechsel. On remarque que le cuivre est attaqué dans les deux cas et que le liquide se colore en bleu ; mais la réaction est beaucoup plus forte dans le drechsel qui contenait, au départ, de l'eau oxygénée. Il s'est formé dans chacun d'eux de l'acide nitrique.

9.11. C_2H_2

- Faire barboter de l'acétylène dans une solution basique de permanganate. Si la solution est faiblement colorée, elle se décolore complètement et on voit des grains noirs de MnO_2 se déposer au fond. Si elle était assez fortement colorée, elle deviendra brune par suite de la grande quantité de particules de MnO_2 qui s'y trouveront mélangées. Si la solution était fortement alcaline au début, elle deviendra d'abord verte par suite de la formation d'acide oxalique puis elle deviendra brune ensuite. En versant un peu d'une solution de chlorure de calcium dans le liquide décanté, on note l'apparition d'un précipité d'oxalate de calcium.

- Faire passer de l'acétylène (nettoyé dans un peu de H_2SO_4 concentré) dans un mélange de H_2SO_4 dilué et de sulfate de Hg maintenu à une température de 80°. Le liquide rosit et acquiert une odeur de pomme causée par la formation d'éthanal.

- Faire barboter plusieurs minutes de l'acétylène bien sec dans une solution d'anhydride chromique. On constate le dégagement de CO_2 et la mesure du PH montre que le liquide est devenu acide.

- On fait lentement couler de l'ammoniaque dans une solution de $AgNO_3$ jusqu'à disparition du précipité qui s'est formé puis on fait barboter de l'acétylène dans ce nitrate d'argent ammoniacal. On obtient un précipité jaune canari qui devient rapidement jaune terre de sienne. C'est de l'acétylure d'argent toxique et instable qui ne doit être en aucun cas chauffé ni conservé. Il faut s'en débarrasser aussitôt.

9.12. C_2H_4

- On fait passer de l'éthylène bien lavé dans une solution mauve opaque de permanganate de potassium neutre. Celle-ci noircit fortement. On laisse décanter le dioxyde de manganèse qui s'est formé. Le liquide, transparent, est acide. Selon la durée de l'expérience, il s'est formé de l'acide oxalique ou de l'acide formique. Mais le liquide contient également d'autres substances, comme de l'oxalate de potassium.

- On fait passer de l'éthylène bien lavé dans un flacon contenant de l'eau bromée. La réaction met un certain temps à se déclencher et, de ce fait, la couleur de l'eau bromée ne change que très lentement. Puis, assez rapidement, le liquide passe au jaune clair et, enfin, devient incolore. Il s'est alors formé du dibromo-1-2-éthane CH_2Br-CH_2Br également appelé « liqueur des hollandais bromée ».

10. REACTIONS ENTRE UN GAZ ET UN SOLIDE

10.1. REACTIONS AVEC L'AIR OU L'OXYGENE

- Une des expériences de Lavoisier sur la composition de l'air est célèbre entre toutes. Elle consiste, en gros, à enflammer un morceau de phosphore situé dans une coupelle posée sur un morceau de liège flottant sur l'eau d'un bassin, le liège étant surmonté d'une grande cloche en verre tubulée. Le phosphore, enflammé à l'aide d'une tige métallique chaude passée au travers de la tubulure de la cloche, produit aussitôt d'importantes fumées blanches et, sitôt la cloche refermée, l'eau y monte d'un cinquième par rapport au volume de gaz qui y était contenu au départ. Le gaz restant, qui n'entretient pas la combustion, est formé principalement d'azote. Cette expérience, simple dans son principe, nécessite de posséder une coûteuse cloche tubulée en verre d'une utilisation assez limitée. Heureusement, une autre manière de procéder peut être envisagée. On prend un tube en verre courbé d'assez gros diamètre (plus d'un centimètre) et on le plonge dans une cuve à eau qui peut être une simple boîte en PVC (voir illustration 74). A l'extrémité supérieure du tube, dans sa partie horizontale et à trois ou quatre centimètres de l'orifice, on place un morceau de phosphore jaune. Puis on referme l'extrémité du tube hors de l'eau à l'aide d'un bouchon en caoutchouc ou silicone. Il suffit ensuite d'attendre. Le phosphore va lentement se combiner avec l'oxygène contenu dans l'air du tube et l'eau montera dans celui-ci. Des repères réalisés en début et en fin d'expérience permettront ensuite d'évaluer le volume d'oxygène contenu dans l'air du tube. Si le local est plongé dans l'obscurité pendant que cette expérience se réalise, on pourra constater que le phosphore luit. C'est ce phénomène qui a engendré le terme « phosphorescence ». Il faut remarquer que plus le tube est long et plus l'expérience peut avoir un caractère de précision.

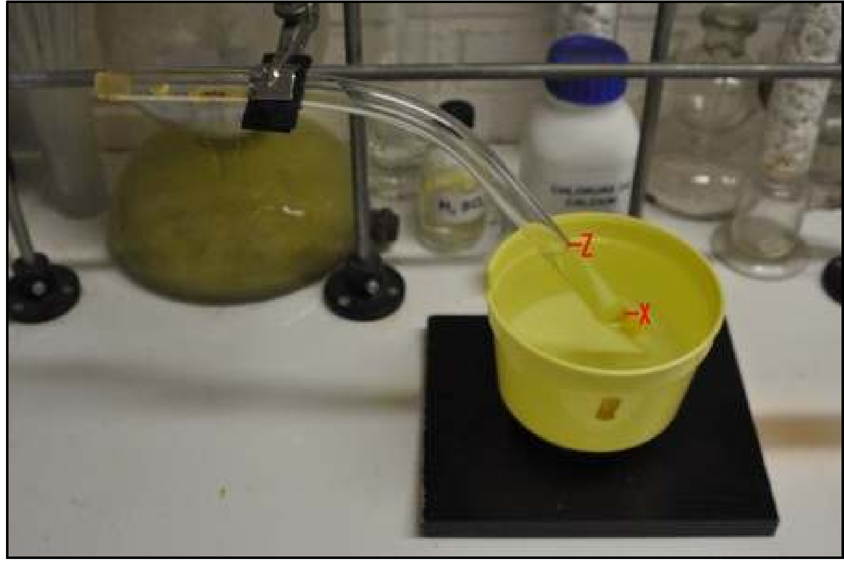


Illustration 74

- On place une feuille d’or dans une solution de cyanure de sodium. Rien ne se passe. Si on y fait barboter de l’air, l’or disparaît en quelques minutes par formation d’un complexe de type aurocyanure de sodium (ou auricyanure, en fonction des proportions) utilisé en galvanoplastie.

- Sur cuve à eau, on remplit complètement d'oxygène une série de flacons en verre de 1 litre minimum à col assez large et on les bouche immédiatement à l’aide d’un bouchon en caoutchouc en attendant la seconde partie de l’expérience. Celle-ci consiste à faire brûler, chaque fois dans un flacon différent, du sodium, du magnésium, du phosphore, du soufre et du carbone. Pour ce faire, on les place dans une cuiller à combustion ou un tout petit creuset en porcelaine tenu par un fil de fer se terminant par une boucle horizontale. On enflamme ou on chauffe fortement chacun de ces corps à l’air libre avant de les plonger très vite dans un flacon d’oxygène qu’on débouche à l’instant même. On aura soin d’enfiler un carton sur le manche de la cuillère à combustion ou le fil de fer de telle sorte qu’il puisse obturer le goulot du flacon d’oxygène pendant que s’y produira la combustion. La première chose à remarquer c’est que la combustion est beaucoup plus vive, plus lumineuse, dans l’oxygène pur que dans l’air atmosphérique. Lorsque la combustion est terminée, on retire immédiatement la cuiller à combustion ou le creuset, on verse un centimètre d’eau dans le flacon et on le bouche à nouveau avant de l’agiter vivement. On remarque que les fumées éventuellement présentes dans les flacons disparaissent aussitôt.
Cet ensemble de réactions est souvent signalé dans les ouvrages de chimie pour expliquer la différence entre les métalloïdes et les métaux. En effet, si le liquide obtenu est acide, la matière était un métalloïde. S’il est basique, il s’agissait d’un métal.


Illustration 75

La même expérience peut cependant être réalisée avec d’autres substances mais avec des résultats moins évidents comme c’est le cas par exemple avec l’arsenic et l’antimoine.
Voici cependant une autre réaction du genre, rarement signalée et qui donne des résultats très significatifs. Par des moyens classiques, on remplit d’oxygène un flacon d’au moins 2 litres. Dans un petit creuset en porcelaine maintenu dans une anse formée au bout d’une longue tige en cuivre, on place un peu de poudre de titane qu’on chauffe au rouge à la flamme du chalumeau. Ceci fait, en tenant le creuset par la tige, on le plonge dans le flacon d’oxygène. Le titane s’enflamme alors avec une flamme éblouissante et blanche ressemblant fortement à celle que donne le magnésium dans les mêmes circonstances (Illustration 75).
Il n’est malheureusement pas possible d’agir de la même manière avec tous les métaux. C’est le cas, par exemple, du fer qu’il est assez difficile de faire réagir même si l’on utilise un morceau d’amadou comme décrit dans certains ouvrages. Il vaut mieux alors opérer en les plaçant dans un tube où ils pourront être chauffés tout en étant plongés dans un courant d’oxygène.

- Dans un tube en verre boro 3.3 on place du sélénium en poudre qu’on fait chauffer. Ensuite, on fait passer de l’oxygène pur. Le sélénium s’enflamme et produit des fumées blanches d’oxyde sélénieux qui se condense dans les parties froides. Un globule de métal peut apparaître dans le tube.


Illustration 76

- Dans un tube en verre boro 3.3 on place de la poudre de zinc et on la chauffe. Puis on envoie un courant d’oxygène pur. Une belle flamme colorée apparaît au niveau du zinc qui se transforme aussitôt en une substance blanc-jaune. Le même type d’expérience peut être réalisé avec de la poudre de fer ou de cuivre.

- On prend un ballon à fond plat de 1 litre (ou davantage) au fond duquel on place une cuillerée de MnO_2. Dans de petits flacons, on prépare également une solution de soufre dans CS_2 et 2 cm³ d’eau oxygénée à 33%. On enflamme 1 cc de la solution de soufre placée dans une cuiller à combustion constituée par un petit creuset en porcelaine posé dans l’anneau terminant un long fil de cuivre. Aussitôt la solution de soufre enflammée, on verse rapidement l’eau oxygénée dans le ballon et on y plonge le petit creuset tenu grâce au fil de cuivre. Du fait de l’oxygène produit par la réaction entre MnO_2 et H_2O_2, la flamme bleue d’origine du soufre en solution dans le sulfure de carbone devient alors beaucoup plus vive et change de couleur (illustration 76).

- Dans l'exemple ci-dessus on a rempli grossièrement d'oxygène un ballon en versant quelques gouttes d'eau oxygénée sur un peu de MnO_2. On peut tout aussi bien remplacer MnO_2 par des cristaux de permanganate de potassium. Néanmoins, dans ce cas, le dégagement est plus explosif et les parois du flacon se retrouvent en conséquence plus fortement tachées de résidus de permanganate et de dioxyde de manganèse. Cette méthode n'a donc été utilisée ici qu'à simple titre de comparaison. Une solution alcoolique de carbonate de strontium a été enflammée et plongée dans le flacon rempli d'oxygène (illustration 77). La couleur rouge-orangée de la flamme et de la lumière émise est caractéristique du strontium, d'où son emploi pour les feux d'artifice de cette couleur. On pourrait croire que la même méthode d'identification pourrait fonctionner avec d'autres sels minéraux, mais ce n'est pas le cas pour diverses raisons qu'il est inutile d'expliquer ici..



Illustration 77

10.2. REACTIONS AVEC DES HALOGENES

- Un ruban de magnésium enflammé à l'air libre brûle vigoureusement dans les vapeurs d'I_2.

- Dans un long tube en verre peu fusible, on place deux nacelles en porcelaine contenant, de gauche à droite, de l'iode et du mercure. On bouche le côté gauche du tube et, à l'opposé, on place une pochette de glace. On commence par chauffer la partie où se trouve la nacelle contenant le mercure. Lorsque ce dernier frétille et commence à répandre de fines gouttelettes qui se liquéfient plus loin sur la paroi du tube refroidie, on chauffe la nacelle contenant l'iode. Un nuage violet envahit une partie du tube et passe au-dessus du mercure. On voit alors apparaître sur les parois du tube des taches jaunes et vertes. Au refroidissement, on note également des portions rouges d'oxyde de mercure. Il s'est cependant principalement formé de l'iodure de mercure.

- On prend un erlenmeyer à col étroit de 300 ml environs et on y verse quelques cristaux d'iode. A l'aide d'une pince passant dans le goulot, on descend vers le centre du flacon un petit morceau de phosphore jaune séché juste auparavant sur papier filtre. Le phosphore étant ainsi maintenu au centre du flacon, on chauffe ce dernier en le plaçant, par exemple, sur une plaque chauffante électrique. Lorsque les vapeurs d'iode envahissent le flacon et touchent le phosphore, ce dernier s'enflamme.

- On place un peu d'iode dans un tube à boule. Ensuite, on fait passer un courant de chlore en chauffant très légèrement l'iode afin d'éviter sa sublimation rapide. Dès que l'on voit l'iode se liquéfier, on cesse de chauffer. Le chlore étant en excès, il se forme alors un trichlorure d'iode qui tapisse la partie froide du tube d'un enduit jaune. Si on place l'iode solide dans un drechsel et qu'on y fait passer longtemps du chlore, à froid, l'iode commence par se liquéfier tandis que les parois du flacon se teignent en jaune. Progressivement, cette dernière couleur vire ensuite au blanc.

- On prépare un montage de chauffage à reflux (illustration 78) constitué d'un ballon surmonté d'un réfrigérant. Dans le ballon, on place un morceau de cobalt et un peu d'eau bromée de forte concentration. Le ballon est chauffé et le réfrigérant mis en activité. Le sommet du montage est raccordé à un tube susceptible de mener les gaz vers l'extérieur ou dans une hotte. A mesure que la température s'élève dans le ballon, celui-ci se remplit de gaz rouge. Puis, peu à peu, sans que le volume de liquide diminue, ce gaz s'évacue. Lorsque le ballon est bien purgé du gaz rouge, il est déconnecté du réfrigérant et on laisse le liquide continuer à bouillir de telle manière qu'il s'évapore en partie. On observe alors qu'il a pris une teinte rose parce qu'il s'est formé un peu de bromure de cobalt. Quelques gouttes d'eau de chlore versées dans cette solution suffisent d'ailleurs à la colorer fortement en jaune du fait d'une libération partielle du brome.

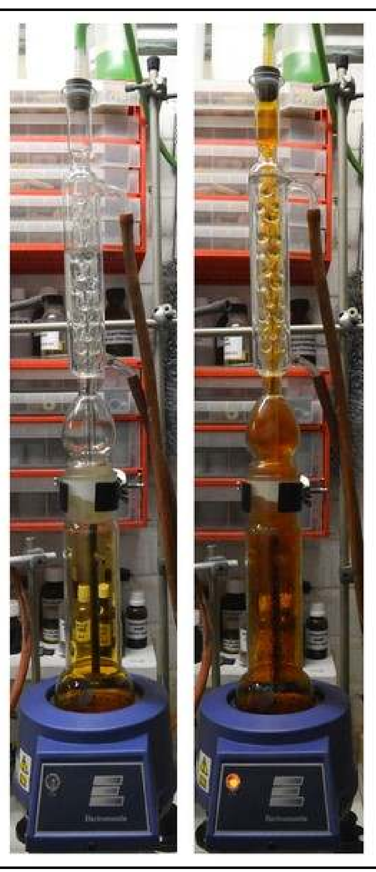


Illustration 78

- On remplit de vapeurs de brome un erlenmeyer d'un litre rien qu'en inclinant par-dessus un flacon de brome liquide. Quand l'erlenmeyer a pris une belle couleur orange, on descend dans celui-ci un petit morceau de phosphore qu'on a placé dans un tout petit creuset en porcelaine maintenu au moyen d'un fil de cuivre dont l'extrémité a été tordue en forme de boucle. Très vite, le phosphore s'enflamme.
La même réaction peut être obtenue avec le brome liquide, mais elle est alors beaucoup plus dangereuse et doit être impérativement réalisée dans les conditions que voici... Dans une longue éprouvette d'un diamètre de +/- 25 mm, fixée en oblique à 45° et entourée de papier collant, on verse un peu de brome liquide et on y laisse tomber, à l'aide d'une pince, un morceau de phosphore gros comme un demi petit pois. Le phosphore s'enflamme et jaillit même hors de l'éprouvette pour ne retomber qu'à plusieurs mètres de distance. Inutile de préciser que rien ni personne ne doit évidemment se trouver dans la trajectoire ! Quant au papier collant, il est utilisé au cas où l'éprouvette exploserait. Il empêcherait alors les débris de voler en tous sens.

- Dans une petite éprouvette fermant à l'aide d'un bouchon rodé, on place un centimètre cube de brome. Ensuite, on y fait tomber plusieurs morceaux de soufre qui disparaissent les uns après les autres. Il se forme un bromure de soufre liquide (S_2Br_2), rouge très foncé, d'aspect quelque peu huileux, fumant légèrement à l'air et ayant l'odeur repoussante du chlorure de soufre. Ce liquide se décompose lentement par l'eau à froid en formant un mélange d'acides et en dégageant du H_2S. Ne pas tenter de le chauffer car sa décomposition peut être explosive. Deux ou trois gouttes d'acétone dans deux ou trois gouttes de ce bromure donnent une solution jaune de soufre.

- Faire passer des vapeurs de brome sur de la limaille de fer chauffée dans un tube en verre. Le fer devient incandescent et des cristaux microscopiques de bromure de fer vont tapisser le tube dans sa partie froide. Dans la région chaude, le verre se colore en rouge-brun. Il est perdu.

- Un ruban de magnésium brûle dans les vapeurs de brome en donnant d'épaisses fumées blanches.

- Dans une éprouvette assez haute, on verse un peu de brome liquide puis on y jette une boulette de papier aluminium. La réaction ne démarre pas aussitôt, ce qui peut entraîner une illusion dangereuse car il faut éviter de s'approcher pour y regarder de près. Soudain, en effet, la réaction très exothermique démarre. Des flammes sont alors visibles. On la laisse s'achever jusqu'à disparition du brome et refroidissement puis, à l'aide d'une pissette, on verse un peu d'eau. On entend des crépitements.

- Dans une longue éprouvette étroite on fait couler un bon centimètre de brome puis on y verse du titane en poudre venant d'être porté au rouge. Tandis qu'à partir de ce moment-là on entend constamment de légers craquements, des étincelles vives s'allument sporadiquement à la surface du brome. La réaction, bien que spectaculaire, se déroule très calmement pendant de longues minutes. Elle est plus spectaculaire encore dans l'obscurité (voir illustration 79). Prendre soin, à la fin, d'utiliser une pissette pour envoyer un jet d'eau dans l'éprouvette et ensuite la noyer avant de s'en saisir à nouveau.

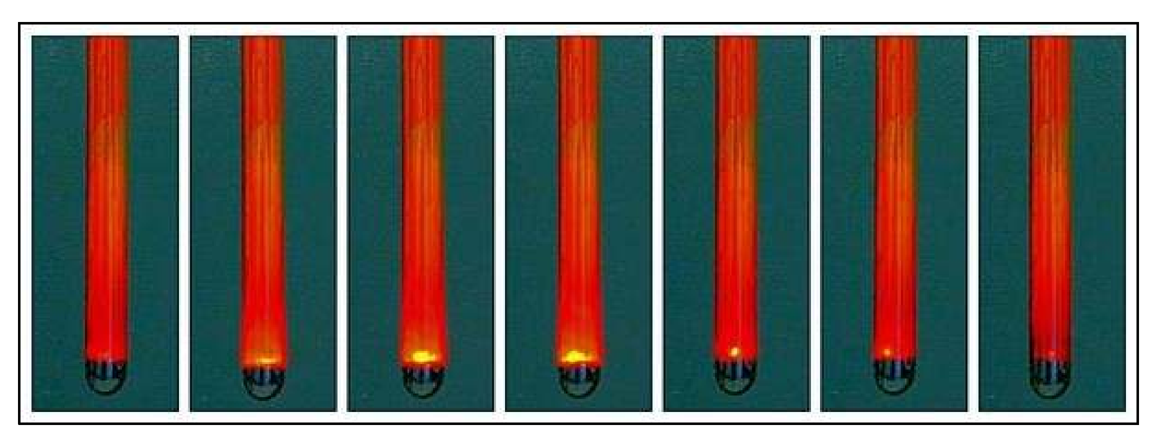


Illustration 79

- La même expérience peut être réalisée d'une manière un peu différente. Dans ce cas, on utilise une longue éprouvette tenue verticalement dans une pince et on y fait couler 1 à 2 cm³ de brome. On y fait ensuite tomber un peu de poudre de titane froide. Enfin, on chauffe légèrement le brome. Quand on perçoit une première étincelle, on cesse de chauffer et on attend. La réaction s'accélère mais reste cependant tout-à-fait paisible. Sur plusieurs centimètres de hauteur, des étincelles virevoltent alors

pendant un long moment dans le tube. Au début de la réaction, une épaisse fumée jaune se dégage (voir illustration 80). A la fin de l'expérience, prendre soins d'envoyer dans l'éprouvette un jet d'eau à l'aide d'une pissette afin de s'assurer qu'il n'y a plus de danger à manipuler l'objet pour procéder à son nettoyage.

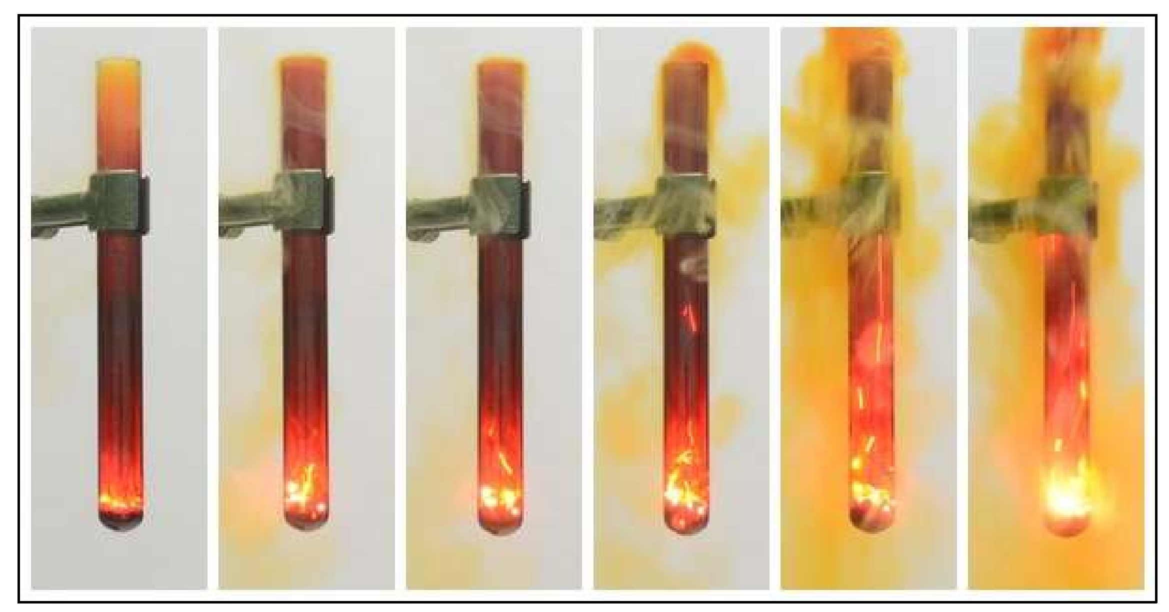


Illustration 80

- Faire passer des vapeurs de brome sur de l'étain fondu dans un tube en verre présentant une courbe légère dans laquelle le métal pourra se rassembler. Une fumée blanche se dégage. Le verre reste généralement taché.

- Dans un tube en verre boro 3.3 on place un peu de poudre d'antimoine ou d'arsenic qu'on chauffe puis on fait passer par-dessus de la vapeur de brome en chauffant légèrement Br_2 dans un petit flacon relié au tube. On remarque l'apparition de fumées blanches de bromure d'antimoine ou d'arsenic.

- Dans une longue éprouvette fixée verticalement, on verse un peu de brome liquide puis on y laisse tomber un morceau d'arsenic. La réaction est vive et il y a formation de bromure d'arsenic $AsBr_3$.

- Dans une longue éprouvette placée verticalement et entourée par précaution d'un large papier collant transparent, on fait couler un peu de brome liquide puis on y laisse tomber un morceau d'antimoine tenu jusque-là par une pince. La réaction est très vive au départ, avec étincelles ou parfois même explosion ou projections. Ensuite, elle se poursuit plus calmement, mais de manière bien audible quand même. La même réaction peut être obtenue, plus calme, si le brome a été préalablement dilué dans CS_2.

- Dans un flacon laveur de type drechsel, on place un peu de phénol solide. Dans un autre flacon laveur (assez étroit) on place un peu de brome. On fait alors passer un courant d'air régulier dans le brome de manière à ce que celui-ci soit entraîné sous forme gazeuse et arrive au-dessus du phénol. Ce dernier se liquéfie car il y a formation de bromophénol (soluble dans l'alcool).

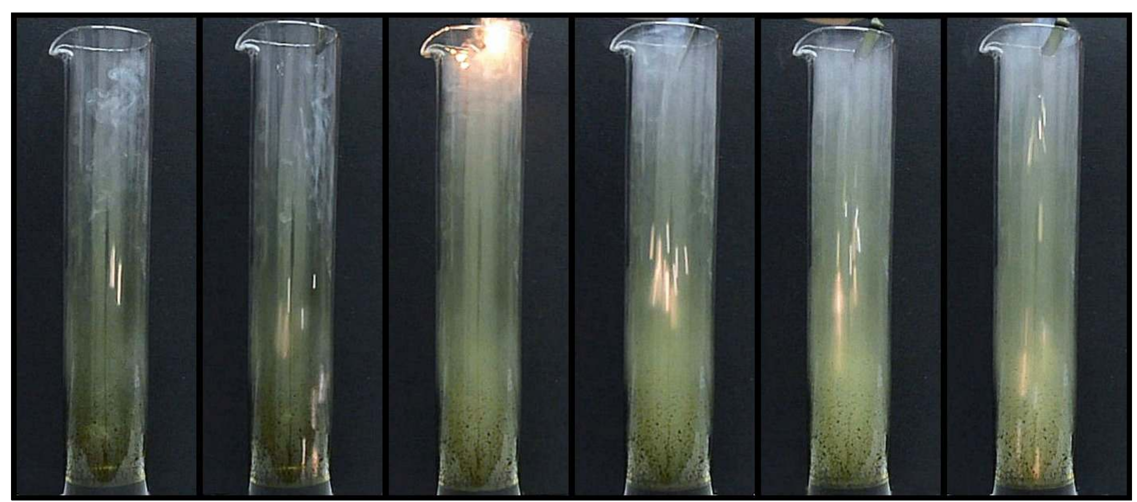
- Dans une éprouvette solide et assez longue, on verse un peu de brome sur quelques gouttes de mercure. La réaction est lente puis s'intensifie progressivement. Selon les quantités et proportions, elle peut être vive et dangereuse. Il faut en tout cas se tenir à distance jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'une poudre blanche constituée de bromure.

- Dans une éprouvette a pied, on place un peu d'eau de brome au fond et on remplit ensuite en versant du brome en vapeur simplement en inclinant un flacon de brome au-dessus de l'éprouvette. Quand cette dernière est bien rouge sur toute sa hauteur, on chauffe fortement un fil de cuivre et on l'y plonge. On voit apparaître des fumées blanches de bromure de cuivre. Il s'en dépose également sur la spirale de cuivre. Si celle-ci est réchauffée par la suite, elle dégage de fortes vapeurs. Quand on verse l'eau de brome hors de l'éprouvette, on voit qu'une substance blanche adhère aux parois. C'est le bromure de cuivre.


Illustration 81

La réaction entre le brome et le cuivre peut également s'effectuer à froid et en phase liquide. Dans ce cas, on utilise de l'eau de brome qu'on enferme dans un flacon bien hermétique où l'on a glissé une spirale de cuivre. Au niveau de la spirale de cuivre apparaît progressivement une coloration verte signalant l'apparition d'un bromure de cuivre. En agitant périodiquement, le flacon finit par devenir complètement vert en moins d'une journée. Ensuite, il devient bleu (illustration 81).

-Dans une éprouvette de +/- 25 mm de diamètre et de 25 cm de long remplie préalablement de gaz CO_2 par gravitation, on place un morceau de phosphore jaune gros comme un demi pois. Ensuite, on bouche l'éprouvette par un bouchon à deux trous dont un laisse passer un tube en verre s'arrêtant +/- 5 cm au-dessus du phosphore. Par ce tube, on envoie du chlore. On observe d'abord des fumées blanches puis le phosphore s'enflamme. Selon le rapport de quantité entre le chlore et le phosphore, on obtient au final soit un liquide, soit un solide qui, avec l'eau, produisent d'abondantes fumées blanches.
Le phosphore rouge s'enflamme lui aussi dans le chlore. Voici comment conduire cette expérience...
On utilise une grande éprouvette à pied, aussi haute que possible (1 litre de volume au moins). Dans le fond de celle-ci, sur +/- 15mm de hauteur, on verse HCl concentré. Ensuite, on y laisse tomber une à deux cuillerées de permanganate de potassium et on attend que le chlore monte vers le sommet, ce qui se voit par la teinte verdâtre et finit même par se percevoir par l'odorat. Alors, au moyen d'une petite spatule, on laisse tomber au centre de l'éprouvette un peu de phosphore rouge préalablement écrasé pour éviter les agglomérats. Dès qu'elles touchent le chlore, les particules de phosphore s'enflamment et forment ainsi de petits météores descendants. Si la spatule est trop rapprochée de l'orifice de l'éprouvette, le phosphore qui est à sa surface s'enflamme avant même de tomber. Progressivement, l'éprouvette s'emplit d'une fumée blanche (Illustration 82).


Illustration 82

Placé dans un tube où passe un courant de chlore, le phosphore rouge mélangé s'enflamme et donne un trichlorure de phosphore qui peut être recueilli liquide dans un flacon bien refroidi si on a utilisé assez de phosphore au départ. Eviter cependant de placer le phosphore en un tas car ce pourrait être dangereux. Prévoir plutôt de le disséminer dans des anneaux de raschig ou mélangé à de la pierre ponce. N'utiliser que de la verrerie rodée de bonne qualité et en aucun cas des bouchons en caoutchouc.

- Précédemment, il a été question du chlorure de chaux utilisé jadis pour produire du chlore. A titre de curiosité il peut être intéressant d'observer la formation de cette substance en laboratoire.
La partie la plus délicate de l'expérience consiste à humidifier légèrement de la chaux éteinte en évitant de la mêler d'une trop grande quantité d'eau. La meilleure manière de procéder consiste à placer une certaine quantité de chaux éteinte dans un grand vase de berlin en PVC et d'en asperger légèrement la surface à l'aide d'un petit vaporisateur à parfum. Cela fait, on agite la masse en secouant le vase et on asperge à nouveau. On recommence autant de fois que nécessaire jusqu'à ce que l'on voit apparaître de

petites boulettes de chaux agglomérée. Cela fait, on dispose cette chaux dans un long tube en verre rodé à ses deux extrémités qu'on fixe horizontalement au moyen d'une pince. On relie une des extrémités du tube à un générateur de chlore et l'autre à une hotte ou tout autre système d'évacuation. Ces liaisons doivent être effectuées au moyen de raccords en verre rodés connectés à des tubes souple en caoutchouc ou, mieux, en PVC. Ce type de montage permet de faire aisément tourner le tube sur son axe, de manière périodique, sans avoir à le déconnecter du générateur de chlore et de la sortie vers l'évacuation. On envoie le chlore. On constate bientôt un changement de couleur dans le tube et un fort échauffement de celui-ci en même temps que l'apparition d'une buée. Ces transformations commencent à se produire dans la portion du tube où arrive le chlore puis se déplacent progressivement vers la sortie tandis que les parties précédemment chaudes refroidissent lentement. En fait, pratiquement tout le chlore est absorbé dans le tube, du moins jusqu'au moment où les réactions se produisent près de la sortie. Lorsque cette dernière portion du tube commence elle aussi à refroidir, la réaction est achevée tout au long et on peut désolidariser le tube du générateur de chlore. Un essai montre que mise en contact avec HCl la substance jaunâtre qui se trouve désormais dans le tube dégage beaucoup de chlore. Sa conservation, même dans des flacons en PVC parfaitement hermétiques, est toute relative.

- Quelques morceaux de feuille d'or sont glissés dans un flacon contenant un peu d'eau bouillie dans laquelle on fait barboter du chlore. Bientôt, le liquide se colore en jaune et l'or disparaît peu à peu. Il se forme des sels d'or de composition variable y compris ce qui a été défini comme de l'acide chloroaurique.

- Nombreux sont les livres de chimie qui signalent que le sodium mis en contact, à froid, avec le chlore, s'enflamme et forme du chlorure de sodium. Cela ne se produit réellement que si le sodium a été divisé en très petits fragments. Sinon, c'est lentement que du chlorure de sodium se forme à la surface du métal. Pour le constater, on dépose un morceau de sodium gros comme un petit pois sur un lit de sable placé au fond d'un grand flacon (2 litres ou plus) préalablement rempli de CO_2. On remplit ensuite le flacon de chlore, qui chasse le gaz carbonique et on bouche à l'aide d'un verre de montre.
La réaction entre le chlore et le sodium est nettement plus évidente si on procède à chaud. Pour ce faire, on remplit un grand flacon de chlore par simple déplacement d'air. Quand le flacon a pris la teinte verdâtre du chlore, on le ferme à l'aide d'une verre de montre puis, dans une cuiller à combustion, on fait chauffer un grain de sodium gros comme un pois. Lorsque le sodium s'enflamme, on le plonge immédiatement dans le flacon de chlore où il brûle alors avec une flamme jaune en formant du NaCl.

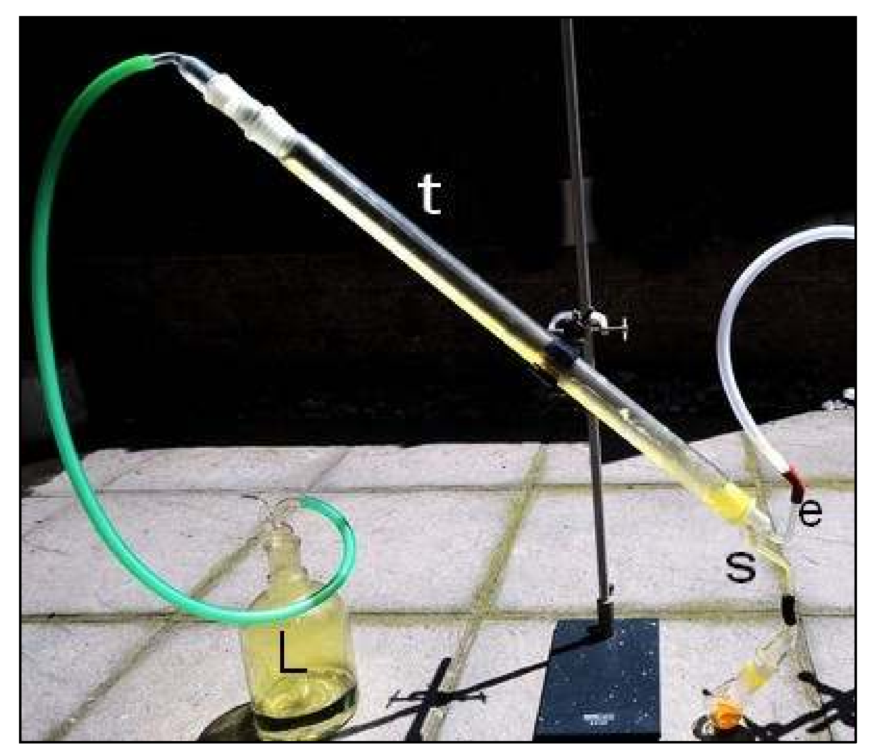


Illustration 83

- A en croire certains manuels de chimie, il suffit de faire passer, à froid, du chlore sur du soufre solide pour que ce dernier se transforme en dichlorure SCl_2. Quelques auteurs ajoutent qu'il est préférable d'effectuer cette expérience au soleil. Mais rien de vraiment précis n'est dit sur la façon de procéder ni sur la durée de l'expérience. Voici donc un descriptif précis de cette expérience qui est loin d'être aisée à réaliser.
Les manipulations doivent en effet nécessairement s'effectuer en plein soleil. Sachant que le chlore attaque le caoutchouc, qu'il est mortel et nocif pour l'environnement, il ne faut utiliser que des appareils et des jonctions en verre, en silice ou en PVC et prévoir de quoi neutraliser la partie du gaz qui n'aurait pas réagi afin de ne pas la rejeter directement dans l'air. Enfin, étant donné que la durée de l'opération dépasse généralement vingt minutes, il faut prévoir de quoi produire longuement du

chlore en grandes quantités.
Le générateur de chlore utilisera de préférence l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide trichloroisocyanurique et sera suivi d'un laveur de type drechsel contenant un peu d'eau (non visibles, à droite, sur l'illustration 83). La partie principale de l'appareil où se déroulera la réaction sera constituée d'un long tube en verre ou en silice (t) maintenu dans une position inclinée, l'entrée du chlore se situant au point le plus bas. A cet endroit aura été fixée une allonge qui ressemblera à une tête de drechsel dont le tube plongeant aurait été coupé très court. C'est par ce dernier tube (e) que le chlore pénétrera dans l'appareil où se déroulera la réaction tandis que l'autre tube de la pseudo tête de drechsel, incliné vers le bas (s), permettra de recueillir le dichlorure de soufre liquide qui coulera le moment venu dans un petit flacon récepteur. A sa partie la plus haute, le tube contenant le soufre sera relié par un tube souple en PVC à un flacon laveur de type drechsel de 1 litre contenant une solution d'hydroxyde de sodium (L). Celle-ci absorbera une bonne partie du chlore qu'on évitera ainsi de rejeter dans l'atmosphère.
Il faut un long moment pour que la couleur du soufre se modifie puis pour qu'il devienne brillant et laisse progressivement échapper un liquide de couleur tangerine. Lorsque ce liquide commence à s'accumuler au bas du tube soufré, il peut être utile d'incliner progressivement ce dernier afin de faciliter l'écoulement dans le petit flacon récepteur.
Il faut prendre soin d'interrompre l'expérience alors qu'il reste encore une certaine quantité de soufre dans l'appareil sous peine de voir une seconde réaction parasite se produire. A ce moment-là, il faut déconnecter le flacon récepteur et le boucher immédiatement à l'aide d'un bouchon émeri muni d'un joint en téflon. Après cela les parties souillée de la verrerie pourront être nettoyées à l'acétone.
Le liquide obtenu est du dichlorure de soufre dont l'odeur est particulièrement nauséabonde et qui fume à l'air. Il peut être également obtenu en faisant directement passer du chlore dans un flacon contenant du soufre en fusion. Le dichlorure de soufre se décompose au contact de l'eau, dissout le phosphore et est susceptible de réagir violemment avec certains métaux. Si du chlore réagit en excès avec du dichlorure de soufre, il transforme ce dernier en chlorure de soufre (SCl) rouge et liquide.

- On fait passer du chlore sur du soufre fondu contenu dans un tube à boule terminé par un rodage prolongé lui-même par une allonge conduisant vers un petit flacon récepteur refroidi par de l'eau glacée. On recueille ainsi un liquide rougeâtre d'une odeur infecte qui est du chlorure de soufre, soluble dans le benzène ou le chloroforme. Beaucoup d'ouvrages de chimie semblent laisser croire que l'expérience peut être faite avec un tube et un condenseur munis de bouchons en caoutchouc. C'est inexact. A la rigueur, si on ne dispose pas d'un système rodé, on peut utiliser des bouchons en liège. Mais cela ne garantit pas l'étanchéité et il faut savoir que le chlorure de soufre répand d'importantes fumées toxiques à l'air libre.

IMPORTANT CONSEIL DE PRUDENCE

Le moment semble particulièrement bien choisi pour préciser que lorsqu'on ne dispose pas du matériel adéquat, il vaut bien souvent mieux renoncer à faire une expérience plutôt que de tenter l'aventure en prenant des risques inutiles !

- Dans un grand flacon placé au soleil, on place un peu d'acide citrique en cristaux. Ensuite, on y fait passer beaucoup de chlore. Rien ne semble souvent se produire, à moins que l'acide solide, s'il était bien anhydre au départ, ne se transforme en liquide oléagineux. Un peu d'eau ajoutée fans le flacon fait cependant apparaître une forte odeur d'insecticide.

- Dans un tube de silice, on place une très fine couche de poudre de fer qu'on chauffe un peu et sur laquelle on fait passer Cl_2. Des fumées brunes apparaissent et se fixent sous forme d'une couche brune sur les parois froides du tube ou dans un flacon placé au-delà de celui-ci. La poudre de fer devient quant à elle brun-jaune. On la dilue, ainsi que le reste de la couche brune, dans de l'eau et on teste avec une solutions de NaOH, puis une solution d'ammoniaque et, enfin, une solution de ferrocyanure de potassium. On constate que les précipités sont de même couleur que ceux obtenus avec le chlorure ferrique.
La même expérience, avec un résultat identique, peut être effectuée en partant de Fe_3O_4 au lieu de fer.

- Faire chauffer de la tournure de magnésium dans un tube en verre boro 3.3 puis y faire passer un courant de chlore. Le magnésium se transforme en une poudre blanche de chlorure avec, parfois, quelques étincelles.

- Dans un tube à boule rodé prolongé par un long tube refroidi, on place de la poudre d'aluminium. On fait

chauffer l'aluminium sans toutefois amener le tube en verre au rouge, puis on fait passer un courant de chlore. D'épaisse fumées blanches apparaissent et l'aluminium devient bientôt incandescent en produisant une forte lumière blanche, moindre toutefois que celle du magnésium. Cette incandescence se poursuit tant qu'il reste de l'aluminium et que le courant de chlore est maintenu. Après refroidissement, on purge l'appareil du chlore qui y reste encore. Une poudre blanc-jaune s'est déposée sur les parois froides du tube. On recueille cette poudre dans de l'eau en plongeant le tube dans une large éprouvette contenant de l'eau. Un crépitement se fait entendre et de la fumée s'échappe. On avait ainsi obtenu du chlorure d'aluminium anhydre. Comparer en laissant tomber quelques gouttes d'eau sur un petit tas de chlorure d'aluminium anhydre du commerce. Du HCl se dégage et il reste de l'hydroxyde d'aluminium insoluble. Certains auteurs prétendent que, pour cette expérience, il vaut mieux utiliser de la tournure d'aluminium plutôt que de l'aluminium en poudre. Cela ne me semble pourtant pas nécessaire.

- Dans un tube réfractaire, on place un mélange très homogène d'alumine et de poudre de charbon de bois. On le chauffe au rouge puis on y fait passer du chlore. Dans un récipient refroidi, on recueille ainsi une poudre blanche très réactive avec l'eau et qui est du chlorure d'aluminium anhydre.

- On fait passer du chlore bien sec dans un tube en verre borosilicaté où l'on a placé un peu de titane que l'on chauffe à l'aide d'un bec mecker ou d'un bon bunsen. Ce tube est réuni à un flacon récepteur lui-même raccordé à un tube conduisant à l'air libre. On voit le titane devenir rougeoyant tandis que des fumées blanches se dégagent. Si l'on cesse de chauffer et que l'on ouvre le tube et le flacon récepteur à l'air libre, de fortes fumées blanches se dégagent alors pendant encore un bon moment. Inutile de dire que ces fumées toxiques doivent être évacuées par un puissant système de ventilation ou qu'en l'absence d'un tel système cette expérience doit être effectuée à l'air libre.

- Dans un tube réfractaire en alumine, on place un mélange homogène et en égales proportions de dioxyde de titane et de carbone pulvérulent. On le chauffe au rouge puis on y fait passer du chlore. Il s'agit là d'une expérience classique décrite dans divers manuels et qui permet de recueillir, en principe, dans un flacon bien refroidi, du chlorure de titane $TiCl_4$ liquide et incolore fumant à l'air et soluble dans l'eau. Cependant, comme il arrive parfois, ce que l'on obtient au final peut varier beaucoup en fonction de plusieurs paramètres. C'est ainsi que dans son dictionnaire de chimie, Wurtz signalait déjà que le liquide pouvait apparaître jaune du fait qu'il pouvait contenir du chlore dissout. Mais j'ai pu observer aussi la formation d'une abondante poudre jaune qui ne se forme pas quand on substitue de l'air au chlore ou qu'on refait l'expérience sans ajouter du carbone. Cette poudre jaune semble être un oxychlorure d'un type peu étudié.
Si on fait une dissolution chlorhydrique du tétrachlorure de titane et qu'on y ajoute du zinc, la solution prend une couleur violette.

- Dans un ballon tricol, on place de l'étain en grenaille que l'on chauffe jusqu'à ce qu'il se liquéfie. Par un tube plongeant dans l'étain ou arrivant juste à sa surface, on fait alors arriver du chlore gazeux. Il se forme des vapeurs blanches qui passent dans un réfrigérant droit puis aboutissent dans un flacon réfrigéré par de la glace. L'ensemble de l'appareillage évoque donc un peu celui que l'on utilise pour une distillation où des rodages, et non des bouchons, sont obligatoires. On recueille ainsi un liquide jaune : c'est du chlorure d'étain appelé aussi « liqueur fumante de Libavius » et dont un mode de préparation légèrement différent a déjà été décrit en page 74.
Si on verse de l'eau dans ce liquide, un crépitement se fait entendre, beaucoup de fumée s'échappe, puis le calme revient.

- Dans un tube en verre boro 3.3 où on a mis de la poudre de zinc, on fait passer un courant de chlore. On chauffe légèrement le zinc. Celui-ci réagit alors vivement en formant d'épaisses fumées blanches de chlorure de zinc.
La même expérience, avec le même résultat, peut être réalisée en partant de ZnO.

- On fait passer Cl_2 dans de l'eau bouillante puis, de là, dans un tube réfractaire porté au rouge. Il en sort du HCl qui pourra être mis en évidence de différentes manières déjà signalées précédemment. Dans la pratique, pour produire le chlore, il faudra impérativement utiliser l'entonnoir à robinet spécial visible sur l'illustration 51 page 65. En effet, si un entonnoir à robinet ordinaire était utilisé, la pression existant dans le ballon où l'eau doit bouillir pousserait le chlore à se dégager non dans ce ballon, mais par l'entonnoir du générateur de chlore. Une autre difficulté consistera à éviter que de la vapeur d'eau se condense et s'accumule dans le tube reliant le ballon au tube réfractaire. Pour ce faire, il faudra que ce tube soit aussi court que possible et qu'ils soit incliné vers le haut. Enfin, pour éviter que de la vapeur d'eau se condense dans le tube réfractaire, il faudra donner à ce tube une légère inclinaison qui fera redescendre l'eau

condensée vers un point chaud où l'eau pourra éventuellement se transformer à nouveau en vapeur réagissant avec le chlore. Autant de précautions et de dispositions qui ne sont hélas jamais signalées ni expliquées dans les manuels de chimie davantage orientés vers la théorie que la pratique.

- Nombreux sont les ouvrages de chimie qui précisent que le chlore humide réagit à froid avec un fil de cuivre ou du cuivre en poudre en produisant même une inflammation du métal. C'est loin d'être vrai pour ne pas dire que c'est complètement faux ! En fait, il faut travailler avec de la vapeur d'eau chaude et du chlore tout en tenant compte de ce qui a été expliqué dans l'expérience ci-dessus. Pratiquement, on procède comme suit : un appareil à chlore est suivi d'un flacon où l'on a fait chauffer de l'eau presque jusqu'à ébullition. Le chlore barbote dans cette eau puis, de là, se rend dans un tube à boule où se trouve le cuivre en poudre ou le fil de cuivre (bien décapé !). A mesure que des gouttelettes d'eau se condensent dans le tube, on constate l'apparition de chlorure de cuivre vert. Il convient d'incliner le tube à boule légèrement vers l'entrée de chlore afin que la vapeur puisse se condenser plutôt de ce côté-là que trop loin dans le tube.

- Préparer un fil de cuivre de +/- cinquante centimètres de long au départ d'un câble électrique qu'on aura dénudé et en torsader une des extrémités sur 5 à 6 centimètres de longueur en l'enroulant autour d'un crayon. Prendre une grande éprouvette à pied (au moins 30 à 40 cm de hauteur) et plier le fil de cuivre autour d'une petite baguette de verre placée à l'horizontale sur le sommet de l'éprouvette de telle sorte que le fil de cuivre soit ainsi accroché à la baguette et que sa partie inférieure se situe un peu plus bas que le centre géométrique de l'éprouvette. Retirer le fil de cuivre de l'éprouvette et placer au fond de cette dernière une couche de 2 à 3 centimètres d'eau de chlore. Remplir ensuite l'éprouvette de chlore au moyen d'un tube arrivant à la surface de l'eau de chlore. Sans attendre, plonger dans l'éprouvette le fil de cuivre dont l'extrémité torsadée aura été portée au rouge sur 1 à 2 centimètres dans la flamme d'un chalumeau. Des fumée brunes apparaissent dans l'éprouvette et des gouttes tombent dans l'eau de chlore tandis que le rougeoiement du cuivre s'étend vers le haut. Quand la réaction est terminée, on retire ce qu'il reste du fil de cuivre et on couvre l'éprouvette d'un bouchon avant d'agiter, ce qui a pour effet de faire disparaître les fumées brunes. On verse ensuite le liquide dans un bécher, on le chauffe un peu et on l'agite jusqu'à élimination de l'odeur de chlore. Le liquide est d'un beau vert émeraude transparent. Mais, quand on y ajoute de l'eau, il devient bleu, de la même couleur que le sulfate de cuivre. C'est, en fait, une solution de chlorure cuivrique.
Un autre moyen facile de réussir cette expérience consiste à verser successivement dans l'éprouvette de l'eau de javel puis du HCl juste avant d'y placer la spirale de cuivre chauffée au rouge. Cela permet de remplir aisément l'éprouvette de chlore. Mais, dans ce cas, le chlorure de cuivre obtenu est évidemment mélangé d'autres sels.

- La combustion d'un fil de laiton dans le chlore produit un nuage plus ou moins semblable à celui qui apparaît lors de la combustion d'un fil de cuivre dans le chlore, mais on a davantage d'étincelles colorées en rouge qui éclatent en tous sens. L'expérience peut être réalisée comme précisé ci-dessus ou dans un large tube contenant une buse latérale par où on fait arriver le gaz en continu, cette buse étant située quelques centimètres plus haut que le fond du tube où on place au préalable un peu d'eau. Dans le cas présent, cette dernière se colore en bleu (illustration 84).

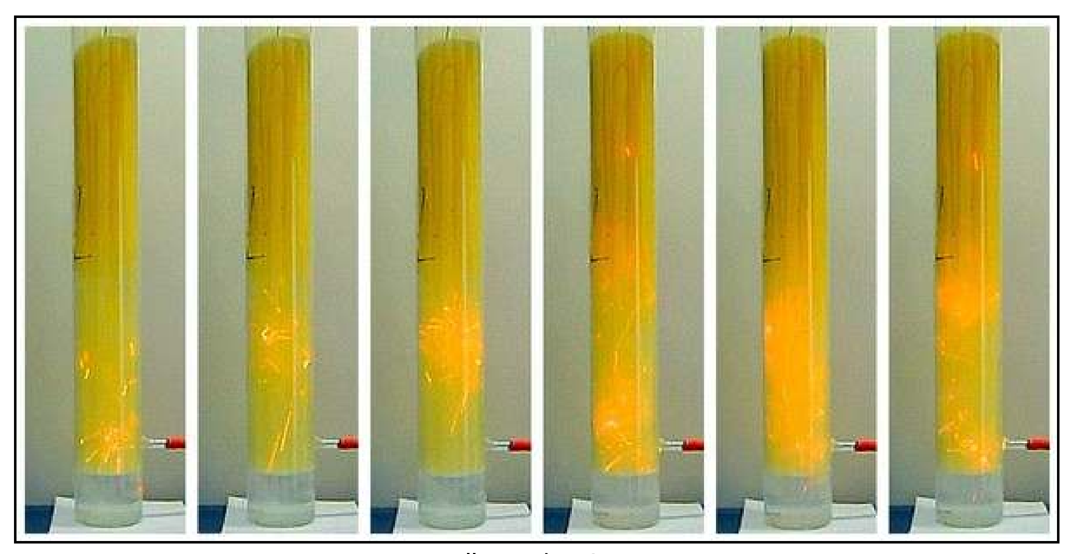


Illustration 84

- Si on fait passer un courant de chlore bien sec dans un tube borosilicaté où on a mis un peu de molybdène qu'on chauffe à la flamme d'un bec mecker, on voit rapidement se former des fumées d'un rouge brun. Si on cesse de chauffer et qu'on laisse refroidir, on découvre, en lieu et place du métal, un corps jaune et, là où se sont condensées les fumées, des tons allant du rouge au vert émeraude. Si ce tube refroidi est placé dans un flacon et qu'on fait couler de l'eau distillée sur ses parois internes, on voit alors apparaître des coulées d'un bleu encre tandis que de la fumée envahit le flacon. Le liquide se révèle être très acide et forme avec le nitrate d'argent un précipité blanc dont la couleur vire rapidement au mauve quand on le place au soleil. L'acide nitrique, l'eau oxygénée ou le sulfocyanure de potassium en solution aqueuse rendent très vite cette solution incolore. L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique agissent de même mais moins rapidement.

- Si on fait passer un courant de chlore dans un tube en verre borosilicaté où l'on a placé un peu de tungstène et qu'on chauffe celui-ci, des fumées d'une couleur blanc-jaunâtre apparaissent. Si on laisse refroidir le tube et qu'on y fait couler un peu d'eau distillée, on recueille un liquide incolore neutre.

- On fait circuler du chlore dans un tube en verre boro 3.3 où l'on a placé un morceau de bismuth. Rien ne se passe à froid. Il ne faut cependant pas chauffer très fort pour que le bismuth réagisse et que d'épaisses fumées blanches de chlorure de bismuth $BiCl_3$ apparaissent.

- On fait circuler du chlore dans un tube en boro 3.3 où l'on a placé un morceau de bore. Il faut ensuite chauffer assez fortement (vers 400 °) pour que la réaction commence : le bore devient incandescent et l'on voit se former des fumées rouges qui se condensent en un liquide jaune (voir illustration 85).



Illustration 85

- Si une goutte de mercure est versée dans un grand flacon rempli de chlore et remuée dans celui-ci, elle se ternit rapidement et laisse, derrière elle, des traces filamenteuses dues à la formation du chlorure mercurique. Il y a donc déjà réaction à froid. Mais il existe une manière plus spectaculaire de montrer la réaction entre le chlore et le mercure. Pour cela, on fait passer un courant de chlore sur une nacelle allongée en porcelaine dans laquelle on a fait chauffer à 200° quelques gouttes de Hg, la nacelle étant elle-même contenue dans un tube en verre de type boro 3.3. Une flamme blanche apparaît à la surface du mercure et il se produit du chlorure mercurique très toxique. Prévoir la récupération des substances en conséquence.

- On dispose de l'anhydride chromique dans un entonnoir cylindrique à robinet de 100 ml, le robinet étant en position ouverte. La sortie rodée de cet entonnoir pénètre dans un réfrigérant vertical prolongé, à son extrémité basse, par un petit flacon de récupération surmonté lui-même d'un système assurant une sortie

des gaz nocifs vers l'extérieur. Par l'ouverture supérieure de l'entonnoir et en n'utilisant que des pièces en verre rodé, on fait arriver du chlore bien desséché par passage préalable sur $CaCl_2$. L'entonnoir se remplit d'un gaz rouge qui s'écoule vers le bas avec un peu de liquide qui n'est autre que du chlorure de chromyle.
Cette expérience marche cependant moins bien que la même effectuée à l'aide de chlorure d'hydrogène gazeux en lieu et place du chlore (voir plus loin).

- L'arsenic en poudre, projeté dans un grand flacon de chlore, y brûle, mais de manière discrète, contrairement à ce que laissent penser la plupart des ouvrages qui signalent cette expérience. En fait, on ne voit qu'une production instantanée de fumées blanches.

- Nombreux sont les auteurs qui affirment également que l'antimoine brûle déjà dans le chlore quand il y est projeté sous forme de poudre. En réalité, il réagit certes, mais faiblement, en ne produisant qu'un peu de fumée blanche. Pour qu'il brûle, il faut le chauffer au préalable. Dans ce cas, de fortes fumées blanches se dégagent. Une des clés de la réussite de cette expérience est également la distance que l'antimoine doit parcourir dans le gaz en y tombant. On doit donc soit utiliser un long tube rempli de chlore, soit un très grand flacon. L'erlenmeyer visible sur l'illustration 86 avait en conséquence une capacité de six litres, ce qui n'est pas courant dans un labo d'amateur.

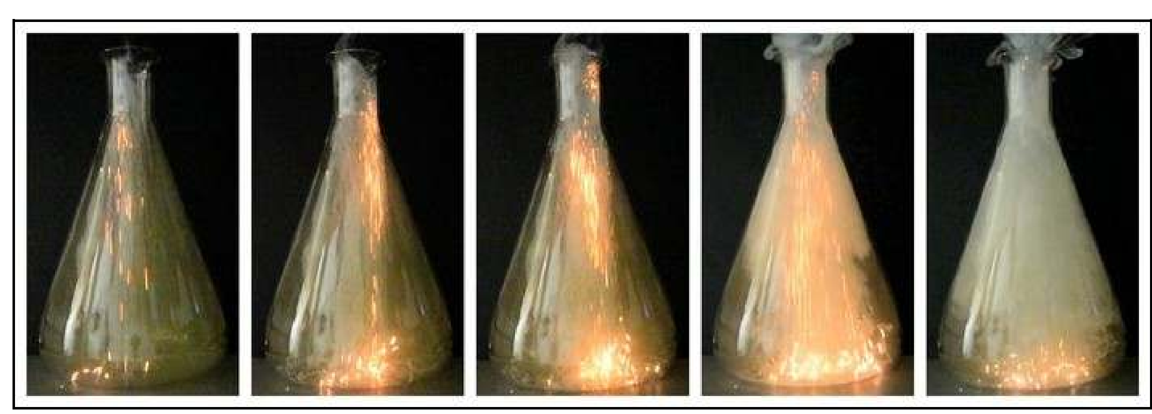


Illustration 86

- Chauffé dans un tube où passe du chlore, l'antimoine réagit de manière évidente. En fonction des quantités des substances mises en réaction et de la température, il se forme soit un trichlorure $SbCl_3$ à consistance butyreuse soit un pentachlorure $SbCl_5$ liquide jaune qui se recueille dans un flacon plongé dans un bain de glace et sel. Ce liquide se décompose aussitôt qu'il est mis en contact avec l'eau.

- Dans un tube à boule, on fait passer du chlore sec sur de l'oxyde de calcium (chaux vive) fortement chauffé. Après refroidissement, on précipite la substance dans une large éprouvette remplie de quelques centimètres d'eau et on laisse décanter. Puis on y verse quelques gouttes de nitrate d'argent. Un précipité blanc devenant rapidement mauve au soleil montre qu'il s'est formé du chlorure de calcium. On peut également constater pendant l'expérience qu'au sortir du tube on a de l'oxygène qui rallume un morceau de bois n'ayant plus qu'un point d'ignition.
La même expérience peut être réalisée avec de l'oxyde de magnésium. Il se forme alors du chlorure de magnésium.

- On commence par préparer un précipité de chlorure de mercurammonium en versant un excès d'ammoniaque dans une solution aqueuse de chlorure de mercure (II). On le laisse se déposer et on verse le surplus de liquide. On filtre sur papier filtre fin et on lave à l'eau distillée pour éliminer une partie de l'ammoniaque. On découpe le papier filtre de manière à ne garder que la partie où le précipité s'est accumulé. On place ensuite ce découpage dans un grand flacon et on y fait arriver du chlore gazeux. Au début se dégagent parfois des fumées blanches de chlorure d'ammonium. Ensuite, le précipité s'échauffe et se liquéfie. Je n'ai pas pu observer son inflammation décrite par certains auteurs.

- Faire passer Cl_2 bien sec dans un ballon à deux cols rempli de 50 gr d'urée et plongé dans un bain d'huile à 140° c'est-à-dire à une température légèrement supérieure au point de fusion de l'urée. On obtiendra ainsi divers produits dont le chlorure d'hydrogène, l'azote, le chlorure d'ammonium et l'acide

cyanurique, les deux premiers pouvant se dégager par la seconde tubulure du ballon. On laisse refroidir et on dissout le chlorure d'ammonium dans l'eau. On fait bouillir le reste et on laisse ensuite cristalliser pour obtenir l'acide cyanurique peu soluble à froid.

- On place un peu de naphtaline dans un tube en U et on y fait passer un courant de chlore. Peu à peu, la naphtaline se liquéfie en formant une huile épaisse jaunâtre soluble dans l'éther. Il faut parfois très légèrement chauffer la naphtaline pour amorcer la réaction.

10.2.1. DIOXYDE DE CHLORE ClO_2

- Le dioxyde de chlore est un gaz très dangereux à produire et à manipuler car outre sa haute toxicité il réagit explosivement avec beaucoup de substances dont, entre autres, les corps organiques. Il explose de toute manière dès qu'il est porté à 65° ou que sa concentration dans l'air dépasse 10%. Une manière assez simple de constater la dangerosité de ce gaz est celle-ci : à l'air libre, on utilise un bécher ou tout autre vase en verre borosilicaté d'une forme haute et on en tapisse le fond d'une fine couche de chlorate de potassium avant d'y verser, d'un seul coup, une petite quantité de H_2SO_4 concentré. A l'endroit où l'acide touche le chlorate, la teinte passe au rouge tandis que le bécher commence à se remplir d'un gaz verdâtre. Si alors, par un système composé d'une poulie et d'une ficelle on fait descendre à distance dans ce gaz une petite cuiller à combustion contenant un morceau de soufre gros comme un demi pois et non chauffé ni allumé au préalable, on entend aussitôt des détonations sèches, un peu semblables à de forts craquements et des morceaux de soufre sont expulsés hors du bécher. C'est parce qu'au contact du soufre (mais aussi du phosphore ou de l'arsenic) le dioxyde de chlore réagit en explosant.



Illustration 87

Cette expérience peut encore être réalisée d'une autre manière. Toujours dans un bécher dont le fond est tapissé de chlorate de potassium on suspend une cuiller à combustion contenant un peu de soufre en poudre. Ensuite seulement on verse un centimètre cube de H_2SO_4 concentré dans le bécher et on s'éloigne prestement. Dès que le gaz entre en contact avec le soufre, de fortes détonations semblables à des craquements se font entendre en même temps que des substances solides et liquides sont projetées dans le vase et au dehors de celui-ci. L'illustration 87 montre tant les projections solides au sol que des coulées liquides sur le fond sombre devant lequel le flacon était posé. La fumée signale le dégagement gazeux toxique. Il faut rester un bon moment éloigné du flacon car des détonations et des projections peuvent se produire pendant un long moment. Quand plus aucune détonation ne s'est produite depuis plusieurs minutes, il convient de lancer des jets d'eau dans le flacon à l'aide d'une pissette tout en se tenant bien à distance. En effet, de nouvelles détonations et projections reprennent alors de plus belle ! Puis, lentement, à mesure qu'on ajoute de l'eau, le danger diminue pour enfin disparaître.

10.3. HCl

- Dans un tube en céramique, on place une longue nacelle en porcelaine dans laquelle on a mis une fine couche de poudre de fer. On la pousse dans le tube à l'aide d'un agitateur en verre. On chauffe le tube au rouge au niveau de la nacelle puis on fait passer dedans du HCl bien desséché par H_2SO_4 concentré. Après refroidissement, on dissout dans l'eau bouillie la couche qui s'est formée sur le fer et on constate qu'avec des solutions d'ammoniaque, d'hydroxyde de sodium et de ferrocyanure de potassium elle donne les mêmes précipités que le chlorure ferreux.

- On fait passer HCl gazeux sur des morceaux de nickel chauffés au milieu d'un long tube en porcelaine. Certaines pièces de monnaie démonétisées, coupées à la pince, conviennent très bien car elles sont faites de nickel presque pur. Le métal se recouvre de chlorure de nickel anhydre jaune qu'on peut dissoudre dans l'eau.

- On fait passer HCl bien sec dans un tube à boule chauffé où on a placé du chlorure de cobalt. On note un changement radical de couleur.

- Dans un tube en U placé dans un bac contenant un mélange eau/glace, on verse des cristaux de $CuCl_2$ puis on fait passer HCl gazeux bien sec. Le sel verdit puis des taches de couleur grenat y apparaissent, formées d'acide cupritrichlorhydrique.

- Dans un tube, genre tube à boule, on place du chlorure de cuivre (II) sec. En faisant barboter de l'air dans un flacon contenant une solution concentrée de HCl, on fait passer dans ce tube un mélange d'air et de gaz HCl. En même temps, on chauffe modérément le chlorure et on recueille le gaz sortant dans un drechsel où l'on a mis trois centimètres d'eau. Le chlorure de cuivre devient brun. Après une minute ou deux, on arrête l'expérience et on laisse refroidir le tube. On prépare ensuite deux éprouvettes contenant chacune un peu d'encre bleue ordinaire dissoute dans de l'eau distillée. Dans la première, on verse une goutte ou deux de HCl en solution concentrée. L'encre bleuit davantage. Dans la seconde, on verse un peu de l'eau contenue dans le drechsel. L'encre se décolore. On verse ensuite de l'eau du drechsel dans la première éprouvette. Le liquide se décolore également. On a ainsi montré la formation de Cl_2 qui s'est dissout dans l'eau du drechsel (odeur d'ailleurs caractéristique).

- Dans un tube vertical dont l'extrémité est rodée et prolongée par un réfrigérant on place de l'anhydride chromique qu'on maintient en place au moyen d'une grille légère en matière plastique. On relie la partie supérieure de ce tube à un générateur de HCl, le gaz étant desséché préalablement à son entrée dans le tube. A froid, mais de préférence en chauffant légèrement le tube, on observe la formation de vapeurs rouges qu'on recueille ensuite, un peu comme dans une distillation, sous forme liquide. Ce liquide rouge très sombre est du chlorure de chromyle.
Attention : tous les appareils et joints doivent être en verre rodé et/ou teflon car le chlorure de chromyle attaque le caoutchouc et bien d'autres substances. Prévoir également un dispositif pour permettre la sortie du surplus des gaz nocifs vers l'extérieur.

- On procède au montage suivant : au centre, on place un tube réfractaire d'au moins 40 cm de long dans lequel on introduit de l'oxyde de chrome vert. D'un côté du tube, on prévoit de faire arriver ensemble de l'air (au moyen d'une pompe d'aquarium) et du HCl gazeux. A l'autre extrémité du tube, on place un drechsel contenant de l'eau teintée d'une encre colorée qui ne se décolore pas avec HCl mais bien avec Cl_2. On commence par faire chauffer le tube au rouge dans la zone où se trouve l'oxyde vert. Ensuite, lorsque le tube est rouge, on lance la réaction produisant HCl et, en même temps, la petite pompe à air. Très vite, on remarque que l'eau du drechsel se décolore parce qu'il se dégage du chlore.
REMARQUE : à comparer avec l'expérience du bas de la page 121 où un mélange de chlore et d'eau produisent, seuls, du HCl.

- Faire passer du gaz HCl sur de l'urée mise dans un tube en U (attention de ne pas boucher le tube). L'urée se liquéfie en se transformant en chlorhydrate d'urée. On observe un échauffement. Cette substance se décompose dans l'eau en formant de l'acide chlorhydrique.

- On fait passer une grande quantité de HCl sec sur du camphre naturel. Peu à peu, le camphre se transforme en une huile jaunâtre. On élimine les morceaux de camphre qui restent et on chasse complètement HCl puis on ajoute de l'eau. Il se reforme HCl (vérifier que le liquide est acide et donne un précipité blanc bleuissant au soleil avec $AgNO_3$) et du camphre quasi insoluble dans l'eau, mais très soluble dans l'alcool.

10.4. SO_2

- Dans un premier tube on verse un peu de poudre de zinc. Dans un second un peu de poudre de fer. Dans un troisième un peu de poudre de cuivre. On prépare ensuite une solution de SO_2 dans l'alcool éthylique et on remplit de celle-ci un tiers de chacun des trois tubes qu'on bouche ensuite hermétiquement et qu'on agite de temps à autre. Il ne faut qu'une heure ou deux pour qu'une substance blanche apparaisse dans le tube où on a mis du zinc. Il faut au moins une dizaine d'heures pour que le tube où on a mis du fer se colore en jaune puis en brun. Il faut davantage encore de temps pour que le tube où on a placé du cuivre se colore légèrement en bleu. Dans chacun des cas il s'est formé un dithionate de type ZnS_2O_4 dérivé de l'acide dithionique $H_2S_2O_4$. Chacun forme avec une solution d'hydroxyde de sodium, d'ammoniaque, de ferrocyanure de potassium, de chromate de potassium ou de sulfocyanure de potassium des précipités diversement colorés.

- Dans un flacon type drechsel placé sur agitateur magnétique, on verse un peu de poudre de zinc et de l'eau puis on y fait passer du SO_2. Progressivement, le liquide devient jaune tout en s'échauffant. Il se forme de l'hyposulfite de zinc et il peut se déposer du soufre. Cette solution jaune est un agent décolorant fort ; elle fait passer instantanément à l'incolore les solution de méthylorange, de fuschine, de rouge congo...
Si on fait passer à refux du NH_3 dans ce liquide, il vire au blanc et laisse déposer une poudre blanche.

- Dans un flacon quelconque, fermant à l'aide d'un bouchon rodé, on place une solution aqueuse concentrée de SO_2 et un morceau de nickel. Très progressivement, la solution se colore en vert par suite de formation de sulfite et d'hyposulfite de nickel. Le nickel, s'il était brillant à l'origine, se couvre d'abord d'une couche blanc-bleutée, puis, les jours passants, d'une couche noire qui se détache par petits morceaux si l'on secoue. L'expérience doit durer au moins une semaine pour obtenir une teinte verte bien franche (Illustration 88).


Illustration 88

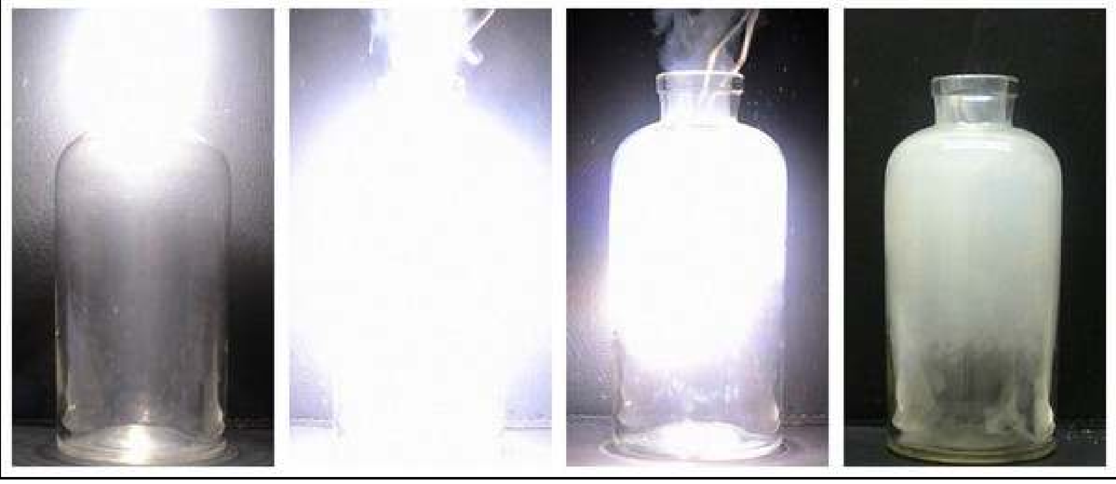
- Un drechsel dans lequel on a placé de l'eau et du carbonate de nickel est placé sur agitateur magnétique. On y fait barboter du SO_2 préalablement lavé dans un peu d'eau. Très lentement le liquide, opaque au départ, s'éclaircit et prend une couleur vert tendre.

- Dans 100 ml d'une solution aqueuse de SO_2 on verse une cuiller à café de peroxyde de manganèse, on agite et on laisse reposer une nuit. A l'ouverture du flacon, l'odeur de soufre a disparu et la poudre noire est devenue brune.

- Dans un tube réfractaire, faire passer SO_2 sur C porté au rouge et faire passer le gaz qui s'échappe dans de l'eau de chaux. On constate la formation de soufre et CO_2.

- Dans un tube boro 3.3, faire passer SO_2 sur de l'oxyde puce de plomb brun PbO_2. Il y a incandescence et transformation en sulfate de plomb blanc.

- On remplit un grand flacon sec de SO_2 par déplacement compte tenu que SO_2 est plus lourd que l'air. On y glisse ensuite un ruban de Mg enflammé. La combustion continue en devenant éblouissante, comme dans l'oxygène. Tandis que le flacon se remplit de vapeurs blanches, des taches jaunes de soufre se déposent sur ses parois (Illustration 89). On bouche le flacon et on laisse à la vapeur le temps de se condenser sur les parois du flacon sous forme d'une poudre blanche. Ensuite, on aère fortement le flacon et on y fait couler un peu d'eau qu'on fait passer sur toute sa surface interne. Le liquide se révèle alors alcalin. Si le flacon n'avait pas été aéré, le SO_2 qu'il aurait encore pu contenir se serait transformé en H_2SO_3 qui aurait pu neutraliser l'hydroxyde de magnésium, faussant les résultats de l'expérience. Cette dernière remarque préoccupe rarement les auteurs et montre bien, par conséquent, le genre d'imprécisions dont peuvent être victimes les expérimentateurs qui se heurtent alors à des résultats à première vue inexplicables.


Illustration 89

- Dans un tube à boule, on place de gros cristaux de carbonate de sodium puis on y fait passer du SO_2. Progressivement, on voit les cristaux fondre dans leur eau de cristallisation pour former un liquide incolore. Puis, un moment donné, on voit se dégager d'eux de petites bulles de gaz (CO_2) et, désormais, le liquide transparent se transforme en un solide blanc. Si ce solide est mis en contact ensuite avec H_2SO_4 concentré, il se dégage du SO_2. Il s'était en effet formé du bisulfite acide de sodium $NaHSO_3$.

- Faire passer SO_2 sur de la poudre de fer chauffée dans un tube en silice. Il se forme d'abord du sulfate de fer vert puis du sulfure de fer noir qui réagit ensuite avec HCl pour donner H_2S ce qu'on vérifie avec un papier humide à l'acétate de Pb qui devient noir. Au moment ou le fer réagit avec SO_2 il peut y avoir un petit flash ou des étincelles.

- Faire passer du SO_2 sur de l'étain chauffé à température de fusion. Ce dernier devient noir, puis solide. On peut constater ensuite, en plongeant cette matière dans HCl, qu'il s'est formé un sulfure, lequel produit, avec l'acide, du H_2S aisément identifiable à l'odeur ou à l'aide d'un papier filtre mouillé d'une solution d'acétate de plomb

- On fait passer SO_2 dans un tube où l'on chauffe à 100° du carbonate de calcium. Il se forme du soufre, du CO_2 et du sulfate de calcium.

- On fait passer SO_2 dans un tube où l'on a placé du peroxyde de baryum chauffé. On observe une incandescence avec une flamme en surface. Le tube se brise souvent lors de son refroidissement tant la chaleur dégagée est importante lors de la réaction.

- Faire passer SO_2 sur MnO_2 chauffé au rouge dans un tube. Faire ensuite dissoudre le contenu du tube dans H_2O, laisser reposer ou filtrer et additionner d'un peu de $BaCl_2$ en solution. On obtient un précipité blanc de sulfate de Baryum. Le filtrat réagit avec NaOH, ferrocyanure etc. car il s'est formé du sulfate de manganèse.

- On prépare l'appareillage suivant : d'une part un générateur à SO_2 et, d'autre part, une pompe à air genre pompe à aquarium dont le souffle passera ensuite dans un drechsel contenant de l'eau afin que l'air qui s'en dégage soit chargé en humidité. Le SO_2 et l'air humide seront envoyés, ensemble, au moyen d'un tube de jonction en Y, dans un tube à boule où l'on aura placé du NaCl en cristaux moyens. A sa sortie, le tube à boule sera connecté par un tube souple à un drechsel contenant un peu d'eau teintée en rouge par du rouge Congo. On lance la pompe et le dégagement de SO_2 puis, à la flamme du bunsen, on chauffe progressivement le sel dans le tube à boule. On constate bientôt que la teinte du réactif coloré passe du rouge au bleu. On stoppe l'expérience et on teste le liquide bleu à l'aide du nitrate d'argent. Un précipité blanc se forme. Dans le tube à boule il s'est en effet formé du HCl et du sulfate de sodium.

10.5. NH_3

- Placer des morceaux de cuivre dans une ampoule où ils seront entièrement recouverts d'une solution d'ammoniaque concentrée et y faire arriver, par-dessous et pendant au moins une heure, un courant d'air constant qui pourra être obtenu au moyen d'un petit compresseur ou une pompe pour aquarium si l'ampoule est petite. Le liquide bleuira progressivement pour finir par être d'un beau bleu profond. Il se sera transformé en ce qu'on appelle la « liqueur de Schweitzer » qui a la réputation de dissoudre le coton, le lin et la cellulose. En pratique, l'action de ce liquide sur ces substances est peu concluante (Voir page 160 ce qui est dit à propos de l'eau céleste en tant que sel de cuivre). Au fil de l'expérience, on remarquera que les parois extérieures de l'ampoule se couvrent de givre. Certains auteurs préconisent d'ajouter un peu de chlorure d'ammonium pour activer l'opération ; mais ce n'est pas du tout nécessaire.

- A température ordinaire, on fait passer NH_3 bien sec sur du nitrate d'argent solide. Ce dernier semble fondre aussitôt avec un fort dégagement de chaleur puis se transforme en une poudre blanche qui se dissout ensuite dans l'eau en colorant celle-ci en brun.

- On fait passer NH_3 bien sec sur $HgCl_2$ légèrement chauffé dans un tube. Le chlorure semble fondre et une poudre blanche se dépose dans la partie froide du tube. Récoltée, celle-ci s'avère insoluble dans l'eau mais jaunit quand on la fait bouillir dans cette dernière.

- Dans un tube en boro 3.3., on fait chauffer du sodium jusqu'à ce qu'il commence à fondre et on fait alors passer sur lui un courant de NH_3 bien sec. On observe des fumées blanches puis une couche verte

d'amidure de sodium apparaît. Ensuite, le métal s'enflamme. Le tube est généralement perdu par éclatement au moment de son refroidissement.

- On dispose du carbone dans un tube en porcelaine et on le fait chauffer au rouge avant d'y faire passer NH_3 bien sec. Le tube doit être long et bien refroidi à son extrémité ou prolongé par un long tube en verre qui servira de refroidisseur. Après une minute ou deux, on cesse de chauffer et on attend que l'ensemble refroidisse. Puis on rince les tubes à l'eau distillée et on fait agir sur une solution d'acide picrique. Celle-ci jaunit d'abord davantage puis, chauffée, tire de plus en plus vers le rouge, ce qui indique la présence de cyanure d'ammonium. L'expérience est difficile à conduire et le cyanure peu aisé à mettre en évidence. Pour réussir, le chauffage doit être intense, de préférence fourni par une rampe de becs.

- On fait passer NH_3 sec dans un tube en verre chauffé modérément et dans lequel on a placé un peu de CuO. Il se dégage H_2O en vapeur ainsi que N_2. Dans le tube, il reste du cuivre rouge en poudre. Il faut éviter de monter trop fortement en température car d'une part il pourrait se former un azoture détonnant et, d'autre part, le tube resterait définitivement coloré en rouge.

- Dans un tube à boule on l'on chauffe modérément de l'anhydride chromique (oxyde de chrome VI) on fait passer NH_3 bien desséché préalablement sur de la chaux vive. Il se produit d'abord un rougeoiement puis une grande flamme lumineuse (illustration 90) tandis que de l'oxyde de chrome (III) vert se dépose sur les parois froides du tube.
Une expérience basée sur les mêmes substances peut être conduite à froid. On utilise, pour ce faire, en position verticale, un entonnoir doté d'une plaque en verre fritté sur laquelle on disperse de l'anhydride chromique. Par le tube habituel d'écoulement, on fait alors arriver du NH_3 bien sec. L'anhydride devient peu à peu jaune et peut même parfois s'enflammer en laissant derrière lui un résidu poudreux gris-vert.

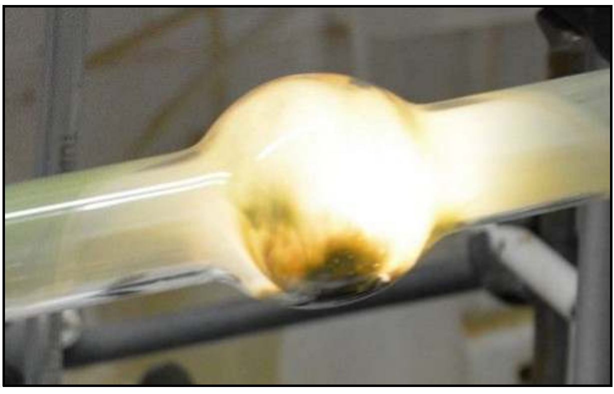


Illustration 90

- Dans un flacon de 4 ou 5 litres on projette quelques gouttes d'ammoniaque très concentrée et on bouche à l'aide d'un verre de montre. On attend quelques secondes, le but étant de remplir de gaz ammoniac le flacon tout en n'humidifiant pas ses parois. Ensuite, dans une éprouvette courte, on chauffe un peu d'oxyde de chrome vert en poudre jusqu'à ce que le verre soit bien rouge. Enfin, d'un geste rapide, on débouche l'erlenmeyer et on verse la poudre d'oxyde dans le goulot. Aussitôt il se produit comme un feu d'artifice de flammèches rouges tourbillonnantes, certaines sortant même du flacon. Une légère fumée blanche envahit ce dernier tandis que pendant parfois plusieurs dizaines de secondes de petites flammèches rouges continuent d'y tourbillonner (illustration 91).

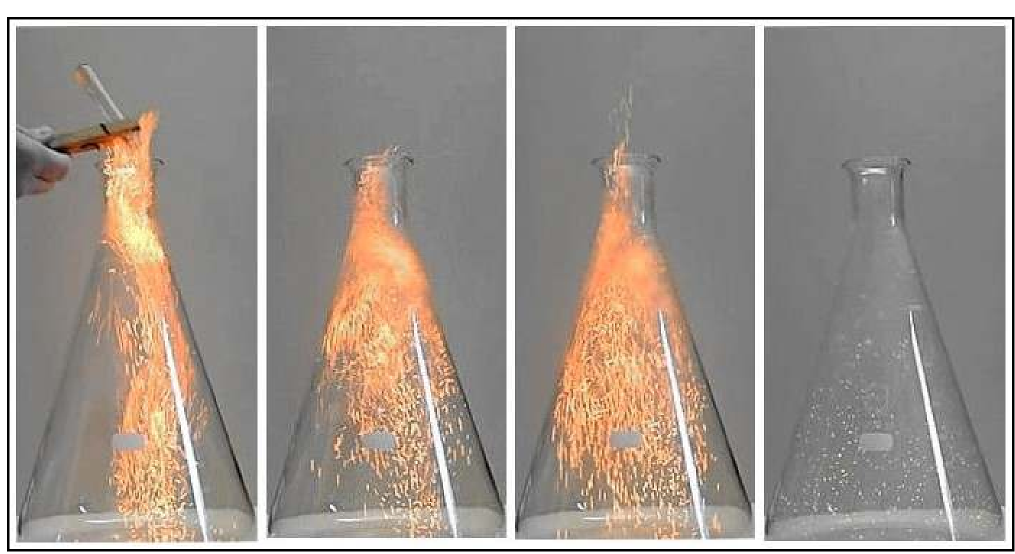


Illustration 91

- Faire passer NH_3 légèrement humide sur $CaCl_2$ bien desséché. Ce dernier « fond » très rapidement en formant un chlorure ammoniacal qui peut être, ensuite, décomposé par la chaleur. C'est pourquoi $CaCl_2$ ne peut être utilisé pour dessécher NH_3.

- Faire passer, à froid, NH_3 bien desséché sur du chlorure d'aluminium anhydre. On voit apparaître des volutes de fumée blanche et on constate un fort échauffement. La substance se liquéfie et tapisse le verre, rendant son nettoyage difficile mais pas impossible (employer, pour ce faire, HCl, HNO_3 ou eau régale).

- On prend de gros cristaux de sulfate de nickel qu'on fait chauffer dans une éprouvette en tournant celle-ci tout en la maintenant relativement horizontale. Les cristaux deviennent jaunes tandis que de la vapeur d'eau s'en dégage. Veiller à éliminer toute la vapeur d'eau du tube puis placer ces cristaux dans un tube en verre dans lequel on fait passer NH_3 bien sec. La couleur jaune des cristaux passe lentement au mauve-violet par formation d'une combinaison ammoniacale. Parfois, il faut attendre que l'expérience soit terminée pour que la coloration s'intensifie et gagne la totalité des cristaux.
Une expérience un peu semblable peut se faire en phase liquide : on dissout des cristaux de sulfate de nickel dans de l'ammoniaque pas trop concentrée puis on verse dans le flacon de l'alcool absolu. Il y a formation d'une combinaison ammoniacale différente de la précédente car blanche. On laisse reposer et on observe que le dépôt devient mauve comme dans l'expérience en phase gazeuse.

- On commence par faire chauffer du sulfate de cuivre dans une éprouvette en verre jusqu'à ce qu'il soit devenu complètement blanc, c'est-à-dire anhydre. Ce sel est ensuite largement étalé dans un tube en verre où l'on fait passer un courant de NH_3 sec. Il est utile de faire un peu tourner le tube pendant l'expérience. Il se produit un composé bleu indigo avec forte élévation de température et augmentation du volume de la substance. Cette combinaison se dissout dans l'eau et peut même être fondue dans un tube à essai. Dans ce dernier cas, il se dégage de l'eau, de l'ammoniac et du sulfite d'ammonium qui se condense sur les parois. Le résidu, d'abord noir, devient rouge cuivre en refroidissant. C'est un mélange de cuivre et d'oxyde de cuivre qu'on peut nettoyer avec HNO_3.

- Dans un tube, on étale du chlorure de cobalt puis on y fait passer NH_3 bien sec. La substance solide change de couleur et devient blanc rosé en augmentant de volume. Versée dans de l'eau, elle produit un liquide de couleur verte et abandonne de l'oxyde de cobalt.

- On fait passer NH_3 bien sec sur du sulfate de manganèse anhydre. Après quelques minutes, on verse ce solide dans de l'eau. On voit alors se former un dépôt jaunâtre de protoxyde.

- Faire passer NH_3 bien sec sur du phénol. Ce dernier se liquéfie et devient rouge en formant une substance colorante appelée coralline. Le chimiste Wurtz parla quant à lui d'une coloration bleue en conseillant de faire passer un fort courant d'air dans de l'ammoniaque concentrée avant de le faire pénétrer dans le flacon de phénol sans avoir été préalablement desséché. J'ai constaté qu'après s'être liquéfié et avoir laissé apparaître çà et là des taches rouges, le phénol reste liquide mais se colore effectivement lentement en bleu s'il est exposé au soleil, « détail » que n'avait pas signalé Wurtz.

10.6. CO et CO_2

- Un papier filtre imprégné de chlorure d'or devient mauve s'il est exposé à un courant de CO.

- Un ruban de magnésium plongé dans un flacon bien rempli de monoxyde de carbone continue d'y brûler, mais avec moins d'intensité qu'à l'air libre. L'expérience ne doit être tentée que par un chimiste habile. En effet, il faut absolument éviter que le flacon contienne un mélange d'air et de monoxyde de carbone, le magnésium enflammé pouvant engendrer alors une explosion. Le flacon sera donc complètement rempli sur cuve à eau avant d'être bouché et mis en place. Le bouchon ne sera retiré qu'au moment même où le ruban de magnésium sera plongé dans le flacon. Il se peut également que le monoxyde de carbone se mette lui-même à brûler avec une flamme bleue descendant progressivement dans le flacon. Le mieux, dans ce cas, sera d'obturer le flacon pour arrêter cette combustion.

- Par réaction de l'hydroxyde de sodium sur une solution de chlorure de mercure (II) on prépare un précipité qu'on lave, qu'on sèche et qu'on chauffe jusqu'à obtenir un oxyde mercurique orange. On le place ensuite dans un tube à boule où on fait passer un courant de CO. Lorsque le tube est complètement

purgé de l'air qu'il pouvait contenir, on chauffe modérément. L'oxyde change de couleur et dans le prolongement de la boule apparaît un voile grisâtre de fines gouttelettes de mercure.

- On fait passer un courant continu de CO dans un tube en verre boro 3.3. où l'on chauffe du peroxyde de baryum. Un moment donné, il y a incandescence, puis la flamme diminue, se stabilise et continue jusqu'à ce que toute la matière se soit transformée.

- Dans un tube en verre boro 3.3 on place un peu de Fe_2O_3 puis on y fait passer un courant de CO. Lorsque le tube est bien purgé de l'air qu'il pouvait contenir, qu'on chauffe fortement l'oxyde métallique. Le gaz qui s'échappe barbote dans de l'eau de chaux et celle-ci se trouble rapidement, par suite de formation de CO_2 aux dépens de l'oxyde. L'oxyde rouge de départ se transforme ainsi en poudre de fer noire.

- On renverse une grande cloche tubulée de telle sorte que sa tubulure soit en position inférieure et qu'on puisse faire arriver par celle-ci un courant de gaz carbonique qui remplira peu à peu ce grand vase. On vérifiera par une bougie allumée que le CO_2 grimpe progressivement dans la cloche. Un ruban de magnésium brûlera cependant là où la bougie s'éteindra. Et, en même temps, du carbone sera libéré.

- Enflammer un morceau de sodium dans une cuiller à combustion et le plonger dans un grand récipient rempli de CO_2. Le sodium se consume alors sans flamme en captant O_2 et en libérant C qui noircit les parois du flacon.
L'expérience peut également se faire dans un tube en verre boro 3.3 où l'on chauffera le sodium sur lequel on fera passer un courant de gaz carbonique.

- Si on chauffe du titane dans un tube en verre boro 3.3 dans lequel on fait passer un courant de CO_2, on constate que ce métal devient rougeoyant puis change de couleur. A son refroidissement, il présente différents tons allant du jaune orangé au bleu outremer (voir illustration 92).



Illustration 92

- Faire passer un assez fort courant de CO_2 par le bas d'un tube vertical au milieu duquel, sur un tampon pas trop serré, on aura placé de très petits bouts de phosphore blanc. Le dessus du tube sera fermé par un bouchon percé d'un trou laissant passer un tube effilé. Si le CO_2 parvient à transporter vers le dehors un peu de P, une flamme verte pourra se matérialiser au bout du tube effilé.

10.7. H_2S

- Dans une éprouvette tenue verticalement où l'on a mis du cuivre en poudre, on commence par faire passer un courant d'oxygène. Ensuite, on envoie une bouffée de H_2S. Aussitôt, le cuivre noircit.

- Dans un large tube en verre, on place, distants de plusieurs centimètres entre eux, un petit tas de cuivre en poudre et un autre de fer en poudre. A l'aide d'un petit vaporisateur, on humidifie le tube et les poudres. Enfin, on fait passer un courant de H_2S. Aussitôt, les deux métaux noircissent car il s'est formé, à froid, des sulfures.

L'expérience peut également être réalisée en faisant passer sur les poudres métalliques du H_2S humidifié par un passage dans l'eau froide ou, mieux, chaude.

- On fait passer H_2S dans un tube où l'on a placé de la poudre de zinc qu'on chauffe à plus de 100° lorsque le tube est bien purgé de l'air qu'il contenait. On observe des points d'ignition ici et là dans cette poudre qui change peu à peu d'aspect. Mise dans HCl, cette poudre dégage désormais du H_2S. Elle s'est transformée en sulfure de zinc.
Même expérience avec de la poudre de fer.

- On fait passer H_2S sur de petits morceaux de nickel que l'on a placés dans un tube de silice fortement chauffé. Le nickel se boursoufle et devient cassant.

- On place un peu de bore dans un tube peu fusible d'au moins 40 cm de longueur et on y fait passer un courant de H_2S. Quand le tube est purgé de l'air qu'il pouvait contenir, on chauffe le bore au rouge. On constate qu'au bout de tube (qu'on peut refroidir avec un peu de glace) se dépose une matière blanche. On laisse refroidir puis on fait passer un courant de chlore dans le même tube. Dans la partie où s'est déposée la matière blanche, on observe alors des fumées blanches. Certains chimistes disent qu'il peut y avoir inflammation, ce que je n'ai pas observé.

- On fait arriver H_2S dans une éprouvette dans laquelle on a placé un peu d'anhydride chromique (trioxyde de chrome VI). La couleur du solide change progressivement. Parfois la réaction peut être vive et provoquer l'incandescence.

- Dans un tube à boule où l'on chauffe modérément de l'anhydride chromique (oxyde de chrome VI) on fait passer H_2S bien desséché par du chlorure de calcium. Il se produit d'abord un rougeoiement puis une grande flamme lumineuse tandis que du sulfure de chrome, de l'oxyde de chrome (III) vert et du soufre jaune se déposent sur les parois froides du tube.

- On fait passer H_2S sur de l'oxyde de magnésium chauffé dans un tube à boule. Il se forme du sulfure de magnésium que l'on teste au moyen de HCl et d'un papier filtre imprégné d'une solution d'acétate de plomb.

- Dans un mortier, on écrase rapidement moitié-moitié de NaOH et $Ca(OH)_2$ de manière à obtenir une poudre homogène qui n'aura pas le temps d'absorber de l'humidité. A l'air libre, par un fin tuyau, on dirige sur elle un jet continu de H_2S. On voit aussitôt la poudre changer de couleur et s'échauffer très fortement. La placer, donc, dès le départ, sur une pierre ou une brique réfractaire. Ne pas placer ce mélange poudreux en milieu confiné, comme par exemple un tube à boule, car il pourrait faire éclater ce dernier.

- Dans un tube d'un diamètre ne dépassant pas 12 mm, on place un peu de poudre noire de dioxyde de plomb (PbO_2) et on y fait passer, à température ordinaire, un courant de H_2S. Aussitôt le dioxyde se transforme en sulfure.

10.8. NO, NO_2, N_2O_3

- On fait passer NO sur du cuivre en poudre chauffé légèrement dans un tube en verre. La poudre, rouge au départ, devient immédiatement noire car il se forme de l'oxyde de cuivre.

- On fait passer du NO dans un tube en verre où l'on chauffe assez fortement du zinc en poudre. Brusquement, ce dernier produit une belle flamme bleue et une abondante fumée blanche.

- On fait passer du NO dans un tube en boro 3.3 dans lequel on a placé un morceau de bore. Lorsque le tube est bien purgé des vapeurs rutilantes qui se forment d'abord, on chauffe le bore au rouge. Il se forme alors, paisiblement, un azoture de bore et de l'anhydride borique. On laisse refroidir. On place la matière solide qui reste dans une petite éprouvette en boro et on y ajoute une pastille de KOH avec très peu d'eau. On chauffe en ayant pris soin de placer un papier PH humide. Ce dernier signale bientôt l'apparition d'une vapeur alcaline causée par de l'ammoniaque.

- On fait passer du NO_2 (obtenu par un nitrite alcalin + H_2SO_4) sur de la poudre de cobalt légèrement chauffée dans un tube en verre boro. Le cobalt devient rougeoyant et se maintient tel tant que du NO_2

est envoyé et que l'oxydation n'est pas achevée.

- On fait arriver, par déplacement, du NO dans un grand flacon afin qu'il se transforme en NO_2 et on plonge aussitôt dedans un ruban de magnésium enflammé. Ce dernier continue à brûler en produisant de l'oxyde de magnésium blanc qui se dépose sur les parois du flacon.

- On prépare un mélange NO + NO_2 donnant du N_2O_3 en faisant tomber goutte à goutte de l'acide sulfurique concentré dans une solution de nitrite de sodium et on fait « couler » ce mélange par gravité dans un grand flacon où on glisse ensuite, au bout d'un fil de cuivre, un petit creuset en porcelaine contenant un morceau de sodium gros comme un pois et préalablement bien chauffé à la flamme d'un bunsen. On observe une combustion modérée du sodium.

- On place un peu de mercure dans un flacon de type drechsel assez étroit de telle manière que le tube plongeant pénètre à peine le métal liquide. Ensuite, on fait passer un courant de N_2O_3 obtenu en faisant couler H_2SO_4 sur du nitrite de sodium. Le mercure s'échauffe. Après quelques minutes, on arrête l'expérience et on déconnecte les appareils. Le flacon de type drechsel une fois ouvert à l'air libre est progressivement incliné à l'horizontale tandis qu'on fait rouler le mercure sur ses parois. Le métal s'accroche aux parois du verre et forme sur elles un film continu de type miroir tandis que des vapeurs rutilantes se produisent. On verse le surplus de mercure puis on ajoute de l'eau dans le flacon de type drechsel. Alors le mercure se décolle des parois et retrouve son aspect habituel.

10.9. N_2O

- Dans une large éprouvette, on fait chauffer ensemble de l'acide sulfamique solide et de l'acide nitrique concentré afin d'obtenir un dégagement de N_2O. Lorsque celui-ci commence et qu'on a la certitude que l'éprouvette est bien remplie de N_2O, on prend un bâton de bois qu'on l'allume dans la flamme d'un bec bunsen et qu'on éteint ensuite pour le plonger aussitôt dans le gaz tant qu'il présente encore quelques points rougeoyants. Le bâton se rallume aussitôt et brûle dans le N_2O avec une flamme éclairante un peu comme il le ferait dans de l'oxygène.
Bien souvent cette expérience « rate » parce que le bâton ne présente pas assez de parties encore rougeoyantes. Pour réussir à coup sûr, il suffit de préparer au préalable le bâton. On prend du bois poreux et on le laisse tremper quelques heures dans une solution de nitrate de potassium avant de le laisser sécher complètement. Un tel bois s'enflamme aisément et conserve, lorsqu'on souffle sur sa flamme, de nombreux points rougeoyants.

- Dans un erlenmeyer à large col où on a chauffé ensemble de l'acide sulfamique et de l'acide nitrique concentré afin de le remplir de N_2O, on glisse un ruban de magnésium préalablement enflammé. Ce dernier brûle alors avec une flamme encore plus éclairante, comme s'il avait été plongé dans l'oxygène (Illustration 93)

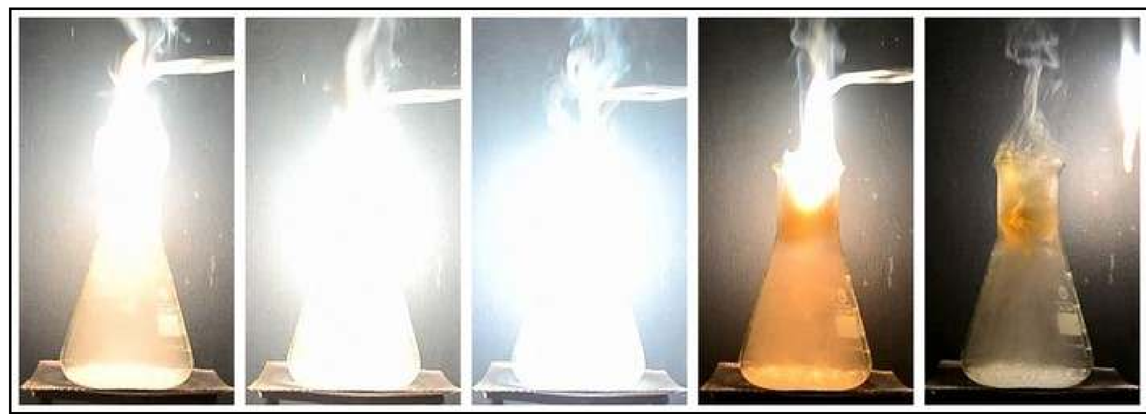


Illustration 93

- Dans le même gaz et de la même manière on peut tenter la combustion d'un morceau de charbon. Elle est cependant relativement peu spectaculaire. La combustion du soufre, quant à elle, nécessite que ce dernier soit porté à haute température et il est sans doute plus aisé de la tenter dans un tube où on fera

passer le gaz. En revanche, la combustion du phosphore dans N_2O se réalise aisément et de manière spectaculaire selon le même principe que celle du magnésium (illustration 94).

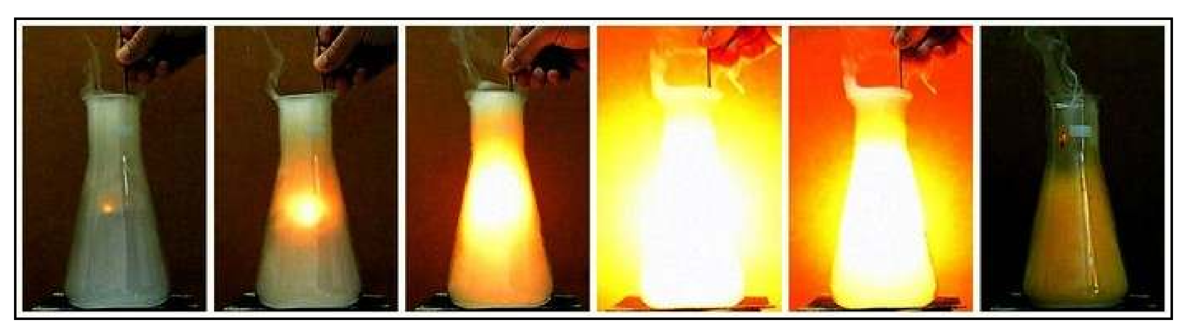


Illustration 94

10.10. C_2H_2

- Dans un tube où l'on a placé un morceau de sodium, on fait passer de l'acétylène puis, dès lors qu'on a acquis la certitude que le tube a été purgé de l'air qu'il contenait, on chauffe légèrement le métal. Ce dernier forme alors une boule rouge feu (illustration 95) qui, une fois refroidie, se présente noire. Il s'est formé de l'acéthylure de sodium qui, mouillé, régénère de l'acétylène. Même s'il est fait d'un solide boro 3.3, le tube en verre est généralement perdu par éclatement au moment de son refroidissement du fait des fortes contraintes thermiques exercées en un point réduit de sa surface.

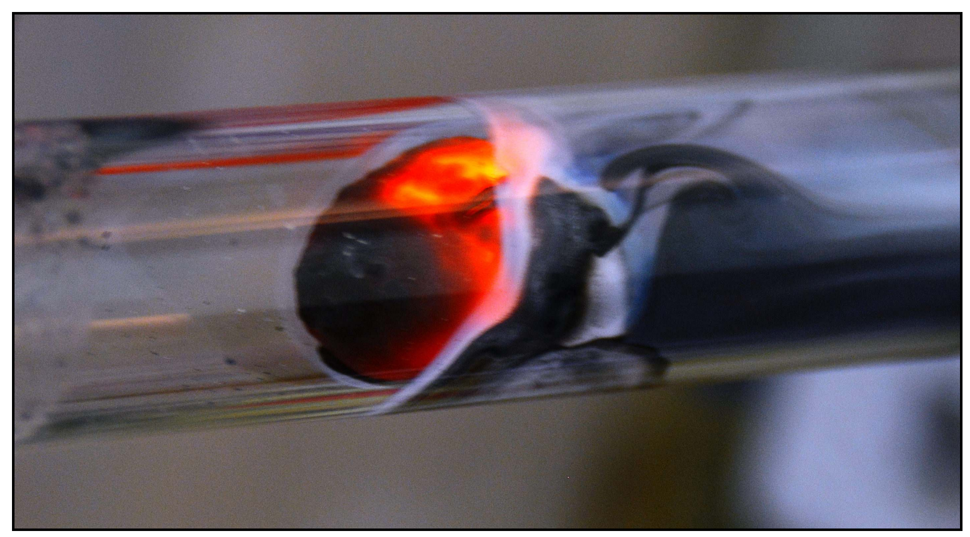


Illustration 95

10.11. DANS H_2O EN VAPEUR

- Dans un ballon ou un erlenmeyer, on fait bouillir une petite quantité d'eau. Un ruban de magnésium enflammé tenu au moyen d'une pince continue à brûler quand il est plongé dans le col du ballon, en contact avec la vapeur d'eau. Le résidu blanc qui reste au bout de la pince est mélangé à un peu d'eau froide. Elle se révèle aussitôt alcaline.

10.12. VAPEURS D'ACETONE OU D'ALCOOL

- On ne peut passer à côté de l'expérience bien connue de la « lampe sans flamme ». Pour la réaliser, on utilise un verre à pied ou un bécher, dans lequel on place un fond d'alcool ou d'acétone. Il est nécessaire que les vapeurs de ces substances emplissent complètement le volume d'air situé au-dessus

d’elles. Une fine spirale de cuivre est suspendue et fixée à un carton qui sera posé sur les bords du vase de manière à le recouvrir tout en permettant les échanges gazeux grâce à une échancrure. La spirale doit s’approcher assez près du liquide sans le toucher. On commence par chauffer la spirale et, quand elle est rouge, on la place dans le bécher. Elle continuera à rester rouge aussi longtemps que le mélange air/liquide se fera correctement. C’est une expérience délicate qui ne fonctionne pas toujours très bien. Diverses conditions doivent en effet être réunies et il est parfois nécessaire de faire varier le diamètre de la spirale, la quantité de liquide, la forme du vase, sa hauteur, la température du liquide, la surface de l’échancrure... Bref, de nombreux essais sont nécessaires et le résultat n’est jamais garanti, contrairement à ce que laissent supposer certains traités de chimie !

- Au moyen d’une petite pompe, on fait passer de l’air dans de l’alcool méthylique puis, de là, dans un tube réfractaire rempli de pierre ponce que l’on chauffe progressivement. Au-delà du tube, les gaz vont barboter dans un peu d’eau. Lorsque le tube réfractaire devient rouge, on entend dans celui-ci de petites explosions sourdes. On arrête alors l’expérience et l’on constate que l’eau s’est chargée de formol.

11. REFRIGERATION OU CHAUFFAGE D'UN GAZ

REMARQUES PRELIMINAIRES

Liquéfier un gaz, dans un laboratoire amateur ou scolaire, n'est pas une chose aisée. Il faut en tout cas travailler avec de grandes quantités de gaz et, en conséquence, utiliser un générateur en proportion. Il faut aussi disposer de moyens de réfrigération qu'on trouve rarement dans le commerce. Une cloche tubulée, placée avec sa tubulure vers le bas et accueillant en son centre un serpentin vertical dont la partie inférieure passera au travers d'un bouchon placé dans la tubulure peut être un excellent appareil de réfrigération si elle est remplie d'un mélange réfrigérant adéquat. Un appareil à serpentin, basé sur la même idée, peut être commandé à un souffleur, mais un simple bidon en PVC dont on a découpé le fond peut tout aussi bien faire l'affaire.

- Dans un grand erlenmeyer (1 litre au moins) verser une bonne quantité de sulfite de sodium et l'imprégner d'eau jusqu'à ce qu'il nage dans celle-ci, mais pas davantage. Y laisser couler H_2SO_4 concentré par une ampoule à robinet afin de produire une grande quantité de SO_2. Le gaz, préalablement desséché, pourra être recueilli liquide grâce à une forte réfrigération obtenue par un mélange de $CaCl_2$ + glace pilée.

En faisant passer un fort courant d'air dans ce gaz liquéfié on abaisse encore sa température, ce qui permet, par exemple, de solidifier du mercure. On place pour cela le mercure dans une fine éprouvette plongée dans le gaz liquide où circule un courant d'air amené par un tube plongeur.

- Pour préparer une grande quantité de NO_2/N_2O_4 au départ de nitrite de sodium sur lequel on fera tomber H_2SO_4 concentré, on utilisera un ballon de 1 litre et un entonnoir à acide d'un volume minimum de 250 ml. On fera d'abord passer le gaz dans un réfrigérant à eau classique puis dans un long serpentin placé dans un mélange de glace + $CaCl_2$. Le gaz se condensera sous forme d'un liquide bleu.

Si ce liquide est ensuite vidé dans de l'eau glacée, il se formera deux couches : une jaune d'acide nitrique et une bleue d'acide nitreux. Parfois la couche jaune ne se forme pas et il y a libération de NO_2. D'où l'importance d'effectuer ce mélange à l'air libre en retenant sa respiration ! On peut également verser le gaz liquide dans du benzène autant que possible refroidi lui aussi. On observe alors que le liquide prend peu à peu une coloration verte.

Même expérience encore avec NO_2 produit pur, cette fois, au moyen de nitrate de plomb chauffé. Le flacon (de préférence une grande éprouvette pyrex) où se trouvait le nitrate peut être nettoyée et récupérée ensuite par trempage dans l'eau suivi d'un trempage dans l'eau régale.

12. REACTIONS A FROID
(LIQUIDES+SOLIDES OU LIQUIDES+LIQUIDES)

12.1. REACTIONS AVEC DES METAUX OU DES METALLOIDES

Sodium, Potassium et Calcium :

MANIPULATION DU SODIUM

On ne doit jamais toucher du sodium avec les doigts. Toujours s'en saisir à l'aide d'une pince en bois ou en métal parfaitement sèche. La découpe se fait de préférence à l'aide d'une lame céramique bien tranchante.

- On place de petits morceaux de sodium dans un flacon hermétiquement bouché contenant CS_2 et on laisse digérer à l'ombre et au frais. Les fragments de sodium se recouvrent ainsi très progressivement d'une couche noire qu'une agitation fait tomber au fond du flacon. On poursuit l'expérience de longues semaines afin d'obtenir une grande quantité de ces particules noires. Enfin, on retire du flacon le sodium non transformé puis, dans deux cristallisoirs, on laisse évaporer le CS_2 après avoir partagé le liquide bien agité au préalable en deux parts plus ou moins identiques afin d'obtenir deux quantités plus ou moins égales de masse noire. Dès que le sulfure de carbone s'est évaporé dans le premier cristallisoir, on verse par-dessus de l'alcool éthylique. On obtient ainsi un liquide rouge. Lorsque le CS_2 s'est évaporé dans le second cristallisoir, on attend quelques minutes et on constate que les particules noires sont très déliquescentes et absorbent visiblement l'humidité atmosphérique. On les noie ensuite dans l'eau et on constate que celle-ci prend une couleur rouge rubis. Cette solution aqueuse colore fortement la peau et il faut donc prendre des précautions. Divers acides dont HCl donnent dans ce liquide un précipité jaune brun de C_3S_2 qui est insoluble dans CS_2 et qui se dissout sans altération dans les hydroxydes alcalins en y redonnant sa couleur rouge.

- On remplit d'eau un grand plat en terre cuite et on y laisse tomber un fragment de sodium. Celui-ci prend rapidement l'apparence d'une bille de couleur blanche et brillante qui tourne un peu en tous sens sur la surface de l'eau en émettant un petit chuintement permanent et en laissant échapper un peu de vapeur. En fait, il s'agit de vapeur d'eau causée par la forte température atteinte au niveau du métal. Si, au départ, on a ajouté dans l'eau une goutte de HCl et qu'on a placé un indicateur coloré tel que le bleu de bromothymol ou le méthylorange, on voit que le sodium laisse derrière lui une traînée colorée correspondant à la création de NaOH qui se dissout immédiatement dans l'eau et réagit en neutralisant

rapidement l'acide.
ATTENTION : la fin de l'expérience peut être dangereuse. En effet, le globule de sodium a tendance à venir s'accrocher au bord du plat avant d'éclater. Il faut ne pas se tenir trop près pour éviter les projections. Si le plat était en verre, il risquerait lui même d'éclater à cause du point de chaleur important créé à cet endroit précis.

- Un grand plat en verre ou même en PVC est rempli d'eau et, à la surface de celle-ci, on dépose un papier filtre bien épais d'une dizaine de centimètres de diamètre qui, rapidement, s'humecte sans toutefois couler. On pose alors un petit morceau de sodium sur ce papier filtre qui, en l'immobilisant, le fait s'enflammer. Cette flamme est jaune et du NaOH est libéré.
ATTENTION : à la fin de l'expérience le sodium éclate parfois, libérant des projectiles dangereux. Il peut arriver également qu'après quelques secondes le papier soit perforé, ce qui peut également provoquer l'éclatement du métal. Toujours se tenir à bonne distance et porter au moins des lunettes !

- On laisse tomber un morceau de sodium bien décapé dans une éprouvette contenant de l'alcool éthylique absolu. Tandis que le métal disparaît, il s'en dégage de nombreuses bulles d'hydrogène. Lorsque le sodium a entièrement disparu, on verse une goutte de ce liquide dans un peu d'eau contenant de la phénolphtaléine. Celle-ci devient rouge. Une mesure plus précise du PH montre une très forte alcalinité. Il s'est formé de l'éthylate de sodium. Ce dernier peut être recueilli sous forme d'une poudre jaune (qui ne se conserve pas) par évaporation de l'alcool. On conserve habituellement cette substance dans l'alcool, le commerce spécialisé en livrant des solutions à 21 % peu utiles dans un laboratoire d'amateur.

POTASSIUM ET CALCIUM

Des peroxydes peuvent se créer lentement à la surface même du potassium durant sa conservation et causer son explosion spontanée. Il est donc clair que ce métal doit être évité dans un laboratoire amateur.

Le calcium, quant à lui, ne présente guère d'intérêt hormis pour réaliser une expérience semblable à la première qui vient d'être signalées pour le sodium. Compte tenu de son coût et de certains risques d'inflammation spontanée qui lui sont inhérents, on doit considérer également que son achat et sa conservation ne correspondent pas à ce qui peut être jugé utile ou nécessaire par rapport à un laboratoire amateur ou scolaire.

Fer, zinc, cuivre, nickel, étain, plomb :

- Un clou, plongé dans une éprouvette contenant HCl ou H_2SO_4 moyennement concentrés dégage de l'hydrogène et forme un chlorure ou un sulfate qui colorent peu à peu le liquide. Chose intéressante à observer : le carbone contenu dans l'acier s'en trouve libéré sous forme de fines particules noires.

- Un grand clou, genre pointe de Paris, maintenu par un mince fil de fer, est plongé tout entier dans une éprouvette contenant de l'acide nitrique fumant. Rien ne semble se passer. On l'en retire et on le plonge aussitôt aux 4/5 dans une autre éprouvette d'acide nitrique moyennement concentré. Rien ne se passe encore. On touche ensuite la tête du clou à l'aide d'un fil de cuivre bien décapé au préalable au papier émeri. Aussitôt, une réaction énergique se produit et il y a dégagement de vapeurs rouges toxiques. Cette expérience illustre le phénomène complexe dit de « passivité du fer ».

- Un clou, placé dans une solution de sulfate de cuivre, semble rouiller rapidement. En fait, la couche brune qui se forme et s'en détache n'est pas constituée de rouille mais de cuivre. Peu à peu, la solution de départ change également de couleur du fait de la formation d'un sulfate ferreux vert qui, au contact de l'air, devient brun-jaune (ion ferrique).

- Dans une grande éprouvette (+/- 3 cm de diamètre) on verse 5 cm d'une solution aqueuse de thiocyanate de sodium (sulfocyanure de sodium). On verse ensuite, par-dessus et en agitant bien, 1ml d'eau oxygénée et 1 ml d'acide chlorhydrique concentré. Il est possible que le liquide mousse. Bien l'agiter

pour éviter autant que possible que ce dégagement de bulles continue. Laisser ensuite tomber dans l'éprouvette une spirale de fer. Cette-ci va produire un abondant écoulement rouge sang qui colorera bientôt tout le liquide.

- On fait couler un peu d'acide bromhydrique dilué sur de la poudre de fer. De l'hydrogène se dégage. Le liquide, dilué, précipite en blanc par le nitrate d'argent. Ce précipité est soluble dans NH_4OH.

- Dans un flacon bouché contenant une eau de brome bien concentrée, on verse une bonne quantité de limaille de fer de telle manière que ce dernier soit en excès. On rebouche le flacon et on le place sur un agitateur magnétique. Un changement de couleur se produit rapidement et, peu à peu, la solution verdit. Il faut ensuite la filtrer pour obtenir une solution de bromure de fer verte dont on peut chasser le brome en surplus en la portant à ébullition.

- Dans un flacon doté d'un bouchon à vis qu'on ne ferme pas complètement (parce qu'il va se produire un dégagement gazeux) on place un lit de limaille de fer qu'on recouvre d'acide acétique dilué de plus de moitié. On laisse reposer de nombreux jours jusqu'à ce que la coloration soit d'un beau rouge. Il s'est alors formé de l'acétate de fer qu'on désignait jadis sous le nom de « liqueur de ferraille ». Il est inutile d'essayer de concentrer ce liquide qui peut être transvasé et conservé tel quel si tout le fer n'a pas disparu.

- Dans un flacon obturé par un bouchon à vis non fermé hermétiquement on place une solution de chlorure ferrique et de la limaille de fer. On a soin d'agiter deux ou trois fois par jour et on attend l'espace de quelques jours. Un moment donné, après agitation, une décantation se produit assez rapidement et un liquide plus clair surnage tandis qu'un composé rouge floconneux se dépose. Testé à la solution d'hydroxyde de sodium le liquide donne un précipité vert d'hydroxyde ferreux. Le fer a en effet la propriété de transformer les sels ferriques en sels ferreux. Néanmoins, en réagissant avec l'air contenu dans le flacon et l'eau de la solution, le chlorure ferreux forme un oxychlorure ferrique brun.

- Dans une éprouvette, on mélange de la poudre de fer avec de la poudre de zinc puis on noie le tout de plusieurs centimètres d'ammoniaque concentrée. Lentement, des bulles d'hydrogène se dégagent. Après 24h on constate que les parois de l'éprouvette se sont recouvertes de minuscules cristaux blancs.

- Nombreux sont les traités de chimie qui disent que le zinc métallique est capable de déplacer le métal des sels de nickel, de cobalt et de mercure. A dire vrai, la chose ne devient clairement visible qu'au bout de 24 heures lorsqu'on plonge une lame de zinc dans une solution de chlorure de mercure (II). En agitant l'éprouvette, on observe alors que tout le liquide se teinte en gris. Dans les autres cas, on voit seulement que des bulles se sont formées à la surface du zinc.

- Une lame de zinc placée dans une éprouvette, est recouverte en partie d'eau oxygénée. Progressivement, un oxyde blanc se dépose.

- Une lame de zinc réagit vivement avec HCl ou H_2SO_4 moyennement concentrés. Il y a un dégagement abondant d'hydrogène mais le liquide ne change pas de couleur.

- On verse un peu de poudre de zinc dans de l'ammoniaque très concentrée et on place sur agitateur magnétique pendant plusieurs minutes. Après avoir laissé reposer, on constate que la poudre de zinc a changé d'aspect et s'est comme boursouflée. De l'ammoniure de zinc s'est formé.

- Dans une éprouvette, on place une lame de zinc et du soufre en poudre puis on verse, par-dessus, un peu de HCl. Le dégagement d'hydrogène commence aussitôt, mais bientôt on perçoit également l'odeur d'oeuf pourri du H_2S.

- Une lame de zinc réagit lentement dans une solution aqueuse d'anhydride chromique en produisant de l'oxyde de chrome (III) vert qui se dépose peu à peu.

- On plonge une lame de zinc dans une solution chlorhydrique de chlorure d'antimoine. La lame est attaquée et il y a dégagement de chlore. A la fin, une poudre noire subsiste : c'est de l'antimoine.

- Placer du zinc dans de l'acide formique. A froid la réaction est très faible. Il suffit cependant de chauffer pour que des torrents de gaz s'échappent. Il se forme alors du formiate de zinc en partie insoluble dans le liquide.

- Quelques morceaux de zinc sont placés dans HNO_3 concentré. L'attaque est rapide, avec dégagement de vapeurs rutilantes ($NO_2 + N_2O_4$). On laisse la réaction s'achever et on constate, par réactif de Nessler, la présence d'ions ammonium dans le liquide.

- Dans un flacon où l'on a mis de la poudre de zinc, on verse une solution aqueuse de SO_2.Celle-ci se colore assez rapidement en jaune du fait de la formation d'hydrosulfite de ou dithionite de zinc. On en verse un peu dans une solution de sulfate de cuivre. Aussitôt du cuivre en fines particules se précipite. La même substance réduit les sels des métaux lourds et décolore lentement l'indigo.

- On place une lame de zinc dans une solution de molybdate d'ammonium. Tandis que la lame se recouvre d'une pellicule noire, le liquide devient bleu, puis vert et, enfin, noir.

- On fait couler un peu d'acide bromhydrique dilué sur de la poudre de zinc. De l'hydrogène se dégage. Le liquide, dilué, fait un précipité blanc avec le nitrate d'argent et ce précipité se dissout dans NH_4OH.

- Le zinc réagit légèrement dans une solution d'acide iodhydrique.

- Découper une languette de zinc et la suspendre avec un fil dans un flacon où se trouve une solution concentrée d'acétate de plomb. La languette va se recouvrir de cristaux de Pb brillants qu'on peut faire tomber au fond en secouant. Au final, le liquide du vase contient de l'acétate de zinc. Si, au départ, on utilise de fines languettes de zinc disposées ensemble de manière à évoquer un peu la forme d'un tronc entouré de branches, on obtient alors au final une formation cristalline brillante que des chimistes poètes nommèrent jadis « arbre de Diane ». Pour éviter la formation d'un sous-sel insoluble ou de carbonate de plomb engendré par l'acide carbonique de l'air qui ralentiraient ou stopperait l'action, il est bon d'ajouter au liquide du départ un peu d'acide acétique, chose que très peu de traités signalent.
Une expérience semblable peut être réalisée avec une solution aqueuse chaude d'iodure de plomb.

- On place une lame de zinc dans une solution d'un sel de cadmium. Un dépôt de cadmium apparaît peu à peu sur le zinc. Détaché de celui-ci et mis en contact avec HCl puis du sulfure de sodium, il donne un précipité jaune de sulfure de cadmium.

- Dans une grande éprouvette, on place un peu de zinc en poudre et on recouvre largement de teinture d'iode, c'est-à-dire d'iode en solution dans de l'eau à laquelle on a ajouté un peu de KI. Lentement, la teinture d'iode se décolore et l'on observe la formation d'une sorte d'amalgame de zinc, léger et flottant.

- Voici une expérience très curieuse... On trempe une lame de zinc dans une solution de chlorure de mercure (II) mélangée de HCl. Le HCl décape le zinc et le sel forme un amalgame à la surface du métal. Après un certain temps, quand la lame a pris une teinte grise uniforme et qu'il ne se dégage plus guère de bulles de H_2, on la rince et on la place dans de l'acide sulfurique dilué. Rien ne se passe. Si on la touche alors sous la surface du liquide à l'aide d'un fil de cuivre bien décapé au préalable au papier émeri, c'est à la surface du cuivre et non du zinc que H_2 se dégage ! Il s'agit là d'une autre forme de « passivité » que celle signalée page 138 à propos du fer.

- Une lame de cuivre placée dans une solution aqueuse de chlorure de mercure (II) se recouvre bientôt d'un dépôt blanc qui, en l'espace de 24 h, se dépose au fond de l'éprouvette.

- Voici une expérience déjà signalée en page 118 (illustration 81) mais dont je vais présenter ici plusieurs variantes...
Placer une languette de Cu dans une éprouvette où l'on a mis de l'eau de brome peu concentrée. Peu à peu, la coloration d'orange qu'elle était passe au vert.
Si on utilise de l'eau bromée au maximum (en contact avec un excès de brome pendant plusieurs jours) et qu'on y place des morceaux de cuivre avant de bien boucher, la réaction est différente. Après de nombreuses heures, le liquide passe du rouge-orange au brun, puis au jaune terre de sienne, puis à un vert émeraude et enfin au bleu ciel. Il s'est formé une solution de bromure de cuivre. Si on évaporait dans le vide on obtiendrait des cristaux noirs de bromure de cuivre qui, chauffés, redonneraient du brome en se transformant en protobromure.
Voici une autre manière de réaliser cette expérience : sur un peu de brome placé dans une petite capsule, on fait tomber un peu de poudre de cuivre. Une réaction se produit et on laisse disparaître le Br_2. Il reste alors une sorte de poudre noire qui, arrosée d'eau, donne une teinte blanche. Il va sans dire que cette expérience doit être réalisée en plein air ou sous fort tirage...
Et voici encore une autre manière de procéder : dans une éprouvette, on place un peu de cuivre en

tournure puis quelques gouttes de brome. Rien ne se passe. On ajoute de l'eau et on agite. L'eau devient verdâtre. On laisse agir quelques heures. On retrouve un liquide noir et poisseux ou un liquide bleu, selon les quantités qui ont été utilisées. Si on a un liquide noir poisseux, on ajoute de l'eau. Une transformation s'effectue : le liquide devient bleu clair. On laisse reposer. Une poudre blanche insoluble se dépose tandis qu'un liquide d'un beau bleu cyan surnage. Le liquide poisseux noir contient $CuBr_2$ anhydre. La poudre blanche est du CuBr qui, dans l'ammoniaque, forme un complexe d'un beau bleu outremer. Le liquide bleu cyan est du $CuBr_2$ en solution aqueuse.

- Dans une éprouvette large, on verse du cuivre en poudre. Par-dessus, on verse ensuite de la teinture d'iode (eau + iode + KI). Lentement, cette dernière se décolore et il se forme des iodures.

- Dans une éprouvette dotée d'un rodage avec bouchon en verre, on place un morceau de tuyau de cuivre et on verse, par-dessus, une solution de sulfure d'ammonium jaune. On ferme hermétiquement et on attend plusieurs jours. Lentement, le liquide se décolore jusqu'à devenir complètement incolore, tandis qu'une couche de sulfure de cuivre noir se détache du tuyau et tombe dans le fond de l'éprouvette. Il est utile de mélanger (secouer) de temps en temps. La présence d'un peu de cuivre en poudre accélère la réaction.

- Dans un flacon, on place de la tournure de cuivre et, par-dessus, on verse de l'acide chlorhydrique concentré. Rien ne se passe. On ajoute alors un peu d'eau oxygénée. Aussitôt la teinte du cuivre passe au noir et le liquide devient jaune-verdâtre. Ensuite, le cuivre laisse s'échapper une liqueur verdâtre qui commence par s'étale sur le fond du flacon puis se répand dans toute la masse liquide tandis que celle-ci commence à dégager de nombreuses bulles. Un gaz jaune-vert (du chlore) envahit bientôt le flacon dont le liquide s'est échauffé (voir illustration 96). Le flacon est ensuite laissé à reposer soit à l'air libre, soit sous hotte jusqu'à ce que le dégagement gazeux cesse. On constate alors que le liquide est devenu d'un vert-jaunâtre très sombre, presque noir. On l'étend de beaucoup d'eau pour qu'il prenne une couleur vert tendre et on y verse une solution de NaOH. On obtient alors un précipité jaune sale qu'on laisse décanter puis qu'on dilue dans l'eau. On agite le liquide pour y répartir uniformément le précipité et on divise en deux parties. Dans la première on ajoute très peu d'acide sulfurique concentré. On obtient ainsi un liquide d'un beau bleu verdâtre. La seconde partie est chauffée. Le précipité devient brun. Si l'on verse dessus un peu d'acide sulfurique et qu'on agite, on obtient un liquide blanc qui, laissé à décanter, laisse déposer un fin précipité de même couleur.

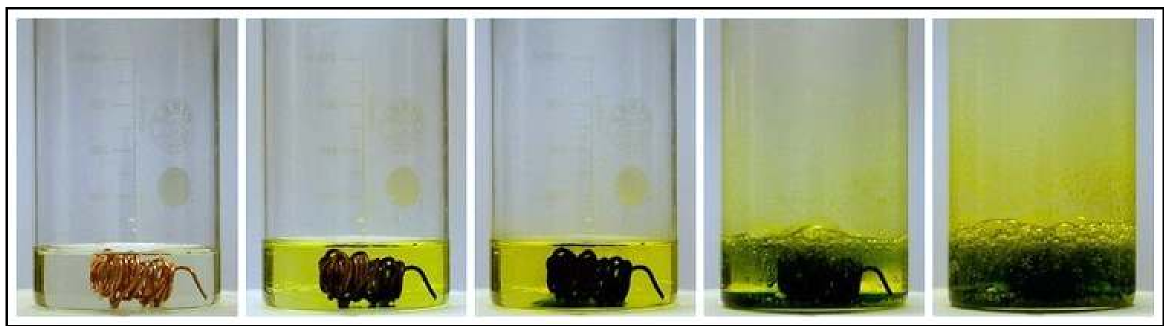


Illustration 96

- Du cuivre en tournure ou en fil placé dans un flacon bien bouché rempli d'une solution de chlorure de fer (III) prend, en l'espace d'une nuit, une teinte variable qui dépend de la concentration du sel et de la quantité de métal mis en contact. La couleur peut aussi bien tendre vers le bleu que le vert car il se forme un mélange du chlorure de fer (II) vert et de chlorure de cuivre (II) bleu. Dans certains cas, le flacon commence par se troubler puis laisse apparaître un dépôt floconneux brun tandis que la couleur du liquide varie pendant plus d'une semaine, le flacon devant être agité un peu chaque jour

- Dans deux béchers, on prépare deux solutions : une de H_2SO_4 et l'autre de nitrite de sodium. On glisse une lame de cuivre ou de la poudre de cuivre dans chacun des béchers. Il ne se passe rien. On verse en même temps le contenu des deux béchers dans un plus grand. Aussitôt il y a mousse abondante et le liquide devient bleu tandis que s'échappe un gaz rouge qu'il faut absolument éviter de respirer.

- A froid, le cuivre réagit avec HNO_3 mais il le fait différemment selon la concentration de l'acide. C'est pourquoi on recommande d'utiliser un acide d'une densité de 1,2 si on cherche à n'obtenir que du NO.

A d'autres concentrations, on obtient soit directement du NO_2, soit un mélange de NO et de NO_2 qui correspond à du N_2O_3.

- On place une languette de cuivre dans une solution de nitrate d'argent. Le cuivre se recouvre bientôt de fines aiguilles d'argent tandis que le liquide bleuit par formation de nitrate de cuivre.

- On mélange un peu d'anhydride arsénieux à HCl dilué de moitié et on place dans ce liquide une large lame de cuivre. Cette dernière va devenir noire du fait d'un dépôt d'arsenic sur sa surface.

- La manière classique d'obtenir le sulfure de cuivre est de chauffer du cuivre dans des vapeurs de soufre. On peut cependant obtenir le sulfure à froid. Pour ce faire, on commence par dissoudre du soufre dans du sulfure de carbone. Ensuite, on y plonge une lame de cuivre ou de la poudre de cuivre. On observe assez rapidement la formation de sulfure noir.

- Le cuivre réagit à froid avec l'acide acétique en présence d'air. Il suffit, pour le constater, de verser un peu de vinaigre ou d'acide acétique sur de la tournure de cuivre placée dans un cristallisoir en ayant soin de ne pas complètement noyer le cuivre. On voit progressivement apparaître une teinte bleue à la frontière entre le liquide et l'air. L'acétate de cuivre étant toxique, voilà pourquoi il ne faut jamais permettre à des aliments mélangés de vinaigre d'entrer en contact avec du cuivre.

- Une lame de nickel placée dans une solution aqueuse de chlorure de mercure (II) se recouvre en quelques heures d'un dépôt blanc qui tombe au fond de l'éprouvette.

- Le nickel réagit à froid de façon classique avec HCl et H_2SO_4 mais la réaction est faible si ces acides sont peu concentrés.

- Le nickel réagit avec HNO_3 fumant à la manière du fer, en devenant passif (voir bas de la page 138). Autre ressemblance avec le fer : il est magnétique.

- Dans une éprouvette placée verticalement, on introduit un morceau de nickel, puis un peu d'eau et, enfin, un peu de brome. On bouche l'éprouvette à l'aide d'un bouchon pouvant aisément se soulever en cas de surpression dans le tube. La réaction met du temps pour se déclencher. Il faut parfois attendre un long moment puis agiter l'ensemble pour que la réaction, assez vive, s'amorce. Il est utile de remplir l'éprouvette de CO_2 pour éviter une réaction parasite avec l'air.

- L'étain réagit avec HNO_3. Des torrents de vapeurs rouge se dégagent et un « sel » blanc soluble dans KOH se dépose (acide métastannique). Certains auteurs disent que l'acide fumant ne réagit pas mais que sitôt que l'on ajoute un peu d'eau la réaction devient très exothermique et même lumineuse, chose que je n'ai jamais observée.

- Placer Sn en excès dans HCl concentré. L'attaque débute progressivement et va s'intensifiant avec production d'H_2. Pour mettre un terme définitif à la réaction qui peut durer plusieurs jours, on fait bouillir brièvement pour chasser le peu de HCl qui reste. Pour la conservation, on laisse décanter et on verse le liquide tel quel dans une bouteille en y ajoutant très peu d'eau ou HCl très dilué. Si l'on ajoute trop d'eau, le sel obtenu se décompose.

- Dans un petit creuset, on place un peu de brome puis on y laisse tomber deux granulés d'étain. Très vite, l'étain est attaqué et il y a dégagement de fumées rouges et même de lumière. A la fin, il subsiste un liquide transparent que l'on peut diluer dans l'eau. C'est du bromure d'étain $SnBr_2$ qui réagit avec MnO_2 et H_2SO_4 pour redonner du Br_2.

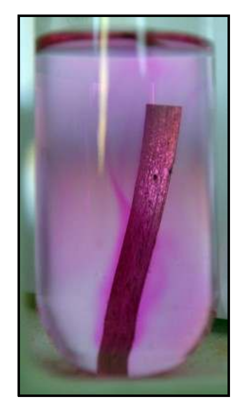
- Un peu comme l'étain, le plomb réagit déjà à froid avec l'acide nitrique concentré. Il y a d'abondantes vapeurs rutilantes et un dépôt d'une substance blanche qui, chauffée, produit également des vapeurs rutilantes.

Magnésium, aluminium :

- Nombreux sont les traités de chimie qui disent que le magnésium est capable de déplacer le métal des sels de fer, de cuivre, de cobalt et de nickel. Ces réactions sont heureusement plus visibles que celles obtenues avec le zinc (voir page 139). Par exemple, un ruban de magnésium plongé dans une solution

de chlorure de cobalt se recouvre d'une couche verte bien visible au bout de 24h. Un ruban de magnésium plongé dans une solution de sulfate de nickel trouble celle-ci en 24h tandis qu'un très léger dépôt blanchâtre apparaît. La réaction est bien plus évidente encore avec une solution de sulfate de cuivre. Là, en effet, au bout de 24h, on observe un net dépôt de cuivre rouge au fond de l'éprouvette. La réaction du magnésium dans une solution de chlorure de fer pas trop colorée est tout aussi visible : un dépôt floconneux rouge dont une partie peut flotter apparaît dès les premières heures. Il ne s'agit cependant pas de fer mais plutôt d'un oxyclorure se formant au contact de l'air.

- Dans une éprouvette d'un diamètre d'au moins 25mm, on verse 5 à 6 cm d'eau distillée et 3 et 4 gouttes de phénolphtaléine. On y laisse tomber un ruban de magnésium de 5 cm de long. Très vite, la surface de celui-ci se colore en fuschia par suite de la formation d'hydroxyde (voir illustration 97). Voilà pourquoi le magnésium doit être conservé bien à l'abri le l'humidité.


Illustration 97

- Le magnésium réagit vivement à froid avec HCl et H_2SO_4 même dilués. Mais il réagit également avec beaucoup d'acides faibles, y compris l'eau minérale (acide carbonique H_2CO_3).

- On verse de l'eau oxygénée sur de la grenaille de magnésium. Un dégagement de bulles est observé et, lentement, la grenaille se recouvre d'une pellicule blanche. Le liquide devient peu à peu très alcalin. Cette réaction perdure de très nombreuses heures avec l'eau oxygénée à 33%..

- Des rognures de magnésium sont attaquées par de l'eau fortement bromée. Cette dernière perd peu à peu sa couleur en même temps qu'il se forme un bromure de magnésium.

- Un ruban de magnésium de quelques centimètres de long est placé dans de la teinture d'iode (iode diluée dans H_2O additionnée de KI). Après de nombreuses heures le magnésium se recouvre d'une pellicule orange.

- Dans une solution assez concentrée de sulfate de cuivre, on verse des copeaux de magnésium en excès. Une réaction est de suite visible. Elle se poursuit longtemps. Quand elle a cessé, on constate la présence d'une poudre de cuivre rouge dans le bas du flacon. On ajoute HCl qui attaque rapidement le magnésium en excès puis on lave plusieurs fois avec de l'eau distillée. Au final, il reste du cuivre en poussière atomique.
Des résultats semblables peuvent être obtenus avec des sels de fer, de manganèse, de nickel et de cobalt. Celle avec le sel de fer est rapide. Celle avec le sel de nickel est la plus lente.

- De l'aluminium déposé dans une éprouvette contenant de l'acide chlorhydrique provoque une réaction très exothermique qui s'emballe rapidement au point que de la mousse et du liquide s'échappent souvent du tube et coulent à l'extérieur de celui-ci tandis que l'on voit un jet d'hydrogène percer cette mousse au sommet.
Une réaction semblable est obtenue avec l'acide formique.

- L'acide bromhydrique réagit avec de nombreux métaux à froid, mais habituellement d'une manière assez calme. En revanche, avec l'aluminium, la réaction est très vive.

- Dans une éprouvette, on verse un peu d'une solution de chlorure de mercure (II) (peu soluble) puis, par-dessus, un peu de poudre d'aluminium. En plaçant l'oreille près de l'ouverture de l'éprouvette, on entend se dégager un gaz. Il se forme en effet un amalgame qui, au contact de l'eau, produit un dégagement d'hydrogène.

- On place une boulette de papier aluminium dans deux flacons, l'un contenant de l'eau de chaux et l'autre de l'eau de baryte. On voit qu'une réaction avec dégagement de gaz s'amorce assez vite dans l'eau de baryte et beaucoup plus lentement dans l'eau de chaux. La boulette disparaît complètement dans l'eau de baryte mais noircit seulement dans l'eau de chaux. Il se forme ainsi des aluminates.

- Une boulette d'aluminium réagit, mais très faiblement, dans une solution d'un cyanure alcalin.

- On prend un ballon tricol de 500 ml dans lequel on place des boules de papier aluminium bien serrées. Compter +/- huit boules de 1 cm de diamètre. Sur les cols latéraux de ce ballon, on monte deux

entonnoirs à robinet. Dans le premier on place une solution de NaOH et dans le second une solution de nitrate de potassium. Le troisième col accueille un bouchon laissant passer un tube qu'on relie à un drechsel modifié posé sur un agitateur magnétique. Le tube de ce drechsel ne doit en effet pas plonger dans l'eau qui y a été versée au préalable, mais s'ouvrir à +/- 2 centimètres au-dessus de sa surface. On a pris soin d'ajouter à cette eau deux ou trois gouttes de phénolphtaléine. Le tube de dégagement du drechsel est relié à une hotte ou tout autre système de dégagement adapté aux gaz. On commence par faire couler la solution d'hydroxyde sur les boules d'aluminium. On n'en verse pas trop car si la réaction est lente, au début, elle s'emballe ensuite et devient très exothermique. En même temps qu'il se produit de l'hydrogène, il se forme de l'aluminate de sodium. Dès que la réaction commence à s'emballer, on ouvre le second entonnoir à robinet afin de faire couler un peu de la solution de nitrate de potassium. On constate alors que l'eau contenue dans le drechsel témoin prend une belle couleur témoignant d'un PH très alcalin. On pourra vérifier ensuite que cette eau s'est chargée en gaz ammoniac, lequel s'est dégagé en présence de l'hydrogène naissant. D'aucuns pourraient objecter que la réaction très exothermique est susceptible de générer une sorte d'aérosol de NaOH en solution aqueuse qui pourrait aboutir dans le drechsel et fausser les résultats de l'expérience. Intercaler un long tube entre le ballon et le drechsel permet de piéger, en quelque sorte, cet éventuel aérosol.

- Dans un flacon bouchant bien, on place du sulfure de carbone, de l'iode et un excès de poudre d'aluminium. On laisse digérer une semaine ou davantage dans un endroit sombre. Le jour venu, on vide dans un cristallisoir et on place au grand soleil ou sur une source moyennement chaude située dans un endroit bien ventilé. Le CS_2 s'évapore et l'iode restant se sublime. On rince à l'eau et on filtre. On obtient ainsi une solution d'iodure d'aluminium. Si on y ajoute un peu de MnO_2 et quelques gouttes de H_2SO_4, l'iode se dégage (chauffer légèrement si nécessaire).

- On fait tremper peu de temps une feuille d'aluminium dans une solution de chlorure de mercure (II). Elle se ternit assez rapidement. On la rince très rapidement en faisant passer sous un robinet d'eau courante puis on la glisse dans une éprouvette remplie d'eau. On voit alors de petites bulles d'hydrogène s'élever de la feuille d'aluminium qui disparaît peu à peu dans le liquide. Si on l'avait laissée dans son bain de chlorure de mercure (II), elle aurait disparu de même, progressivement.

- On place un peu de tournure d'aluminium dans une solution aqueuse de sulfate de chrome vert. On observe que, lentement, la solution vire au bleu.

Chrome, cobalt, cadmium :

- A froid, du chrome placé dans HCl dilué donne rapidement un dégagement d'hydrogène tandis que le liquide devient bleu azur du fait de la solution aqueuse de $CrCl_2$. Progressivement, cependant, la solution vire au vert paon. Si, dans le liquide final on place une feuille de zinc, cette dernière réagit d'abord avec l'acide pour donner un abondant dégagement d'hydrogène et le liquide change progressivement de couleur en virant davantage vers le bleu, voire le violet, pour enfin se décolorer progressivement à l'air. La feuille de zinc, elle, devient complètement noire.

- Placée dans une éprouvette contenant de l'acide bromhydrique, de la poudre de chrome réagit progressivement à froid pour former, en l'espace d'une demi-heure, un beau liquide bleu canard. Chauffer accélère ensuite la réaction.

- Le cobalt réagit avec HCl et H_2SO_4 étendus. Il y a dégagement d'hydrogène et formation des sels correspondants.

- Le cobalt réagit également avec H_2O_2. Il y a dégagement d'oxygène et formation d'oxyde.

- Dans une éprouvette où l'on a mis HNO_3 dilué, on met un peu de poudre de cobalt. On observe que le liquide rougit. Il se forme un sel de cobalt, du NH_3 qui se combine avec l'acide et un dégagement de N_2.
Si l'expérience est faite avec 2 cm³ de HNO_3 concentré et un peu de poudre de cobalt, on obtient une réaction vive avec dégagement de NO_2.
Si le cobalt est placé dans de l'acide nitrique fumant, il devient passif, comme le fer et le nickel.

- Un morceau de cadmium dans HCl concentré fournit un dégagement de H_2 et formation de chlorure.

- On place un morceau de cadmium dans HNO_3 dilué. Une réaction vive se produit, avec dégagement

de vapeurs rutilantes et formation de nitrate de cadmium.

- On place un morceau de cadmium dans de l'acide sulfureux récemment préparé. Au bout d'une trentaine de minutes, il se forme déjà un mélange de sulfite et de sulfure de cadmium jaune, sans dégagement gazeux. Laisser la réaction se poursuivre plusieurs jours.

- On place un morceau de cadmium dans de l'eau sursaturée de brome (pas de l'eau de brome car la dilution serait trop grande). On bouche le flacon. Après une longue digestion, c'est-à-dire après un long contact entre les substances, on observe l'apparition d'aiguilles blanches de bromure de cadmium qui sont solubles dans l'éther.

- Dans une éprouvette pouvant être fermée par un bouchon à vis, on place un morceau de cadmium, un peu d'eau et de l'iode. On ferme le flacon et on attend quelques jours en agitant de temps à autre. Au final, il n'y a plus aucune trace d'iode et le liquide est tout-à-fait incolore. L'iodure formé s'y trouve en solution ce qui peut être aisément constaté en y laissant tomber une goutte de H_2O_2 qui libère l'iode.

Bore, bismuth :

- Dans une éprouvette où l'on a placé quelques millilitres d'acide nitrique concentré, on laisse tomber un fragment de bore. La réaction est lente au début et peut nécessiter l'apport d'un peu de chaleur. Ensuite, elle va en s'intensifiant. Des vapeurs rouges s'échappent de l'éprouvette et, au final, il ne reste qu'un liquide sirupeux contenant le sel de bore.

- On laisse tomber un peu de bore cristallin dans une solution de $AgNO_3$. Progressivement, de l'argent se dépose.

- On laisse tomber un peu de bore cristallin dans une solution d'un sel d'or. Progressivement, l'or est précipité et le liquide devient incolore.

- Dans une solution peu colorée de permanganate de potassium on place un cristal de bore. Au bout de quelques heures la solution s'est décolorée.

- Un fragment de bore placé dans une éprouvette contenant de l'acide bromhydrique réagit, surtout si l'on chauffe un peu.

- On prépare une solution peu concentrée de chlorure ferrique et on vérifie qu'avec NaOH elle donne un précipité rouge. Si un peu de cette solution est placé dans une éprouvette avec un fragment de bore, au bout de quelques heures on note un changement de couleur et la solution donne désormais un précipité vert avec la solution de NaOH. Le sel ferrique est devenu ferreux.

- On place un morceau de Bismuth dans du HNO_3 concentré mais non fumant. Une réaction vive se produit. Il y a dégagement de NO qui devient NO_2 au contact de l'air. Le liquide se colore lentement en vert par NO_2 qui disparaît ensuite pour laisser un liquide désormais incolore contenant le nitrate de bismuth. Selon les concentrations, ce liquide peut se cristalliser. Si l'on ajoute de l'eau, il se forme un précipité blanc de nitrate basique. Pour éviter cela, on dilue dans de l'eau additionnée de HNO_3. Si sur le précipité dont il vient d'être question on reverse HNO_3 et qu'on agite bien, la solution redevient limpide.

- Un morceau de bismuth dans de l'eau régale tout juste préparée provoque une réaction vive et formation d'un chlorure qui se dissout dans l'excès d'acide. Si on ajoute de l'eau, un précipité blanc apparaît.

Molybdène, Titane :

- Un peu de poudre de molybdène placée dans de l'eau de chlore qu'on enferme dans un flacon bouchant bien et qu'on maintient à l'ombre donne progressivement un beau liquide bleu ayant perdu son odeur de chlore, ayant un PH nettement acide et donnant encore le précipité caractéristique des chlorures avec le nitrate d'argent. Versé dans de l'eau, ce liquide reste bleu tout en s'éclaircissant.
Cette solution bleue donne toute une série de réactions spécifiques que voici...
Si on y ajoute de l'acide nitrique ou de l'acide chlorhydrique, elle se décolore complètement. Idem avec une solution de nitrite de sodium ou de sulfocyanure de sodium. Même chose encore avec de l'aniline,

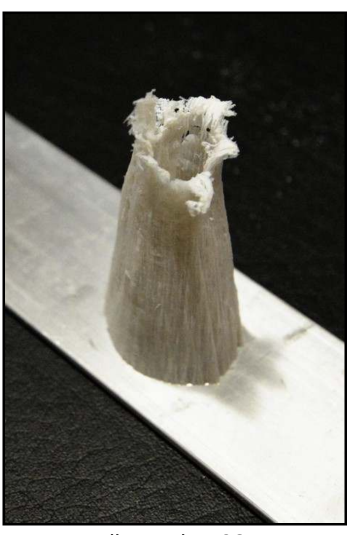
cette dernière se rassemblant au fond du flacon après agitation. L'eau oxygénée la décolore pareillement, mais une teinte légèrement verdâtre subsiste. De même l'ammoniaque décolore également la solution bleue, mais pas entièrement.
Une solution de chlorure de plomb dans HCl fait disparaître rapidement la coloration bleue tandis qu'en agitant on provoque la précipitation de petits grains blancs qui se dissolvent dans le liquide si on le chauffe puis réapparaissent après refroidissement
Une solution de ferrocyanure de potassium lui donne une couleur verte, de même qu'une solution de sulfure de sodium. Une solution de ferricyanure la fait virer au rouge-brun après deux ou trois minutes. Selon les concentration adoptées, cette solution reste limpide ou il se forme progressivement un précipité rouge brique floconneux qui se dépose alors lentement.
Une solution de chromate de potassium la fait virer au vert puis, progressivement, au jaune canari.
Un peu de poudre de zinc y mousse et provoque une décoloration.

- Placée dans une éprouvette contenant de l'acide bromhydrique, de la poudre de titane semble ne pas réagir, y compris si on chauffe. Néanmoins, très lentement, la réaction commence et l'on voit un fin nuage de bulles infimes se dégager. Le liquide se teinte alors progressivement en lilas. Il faut cependant plusieurs jours pour que la réaction soit bien visible. Dès qu'elle s'est entamée, un chauffage très modéré permet cependant de l'activer.

Mercure, argent, or :

REMARQUES IMPORTANTES AU SUJET DU MERCURE

Le mercure qui peut s'assembler en grosses gouttes ou se diviser en petites fut longtemps considéré comme un « jouet » qu'on donnait aux enfants pour s'amuser. C'est pourtant un redoutable poison dont il faut éviter de respirer les vapeurs et c'est également un pollueur important.
Au contact de l'air, y compris dans son flacon, un oxyde se forme à sa surface et l'en recouvre peu à peu. C'est pourquoi, dans les laboratoires professionnels, on n'hésite pas à le distiller pour le purifier. Dans les laboratoires amateurs ou scolaires, il suffit cependant de le mélanger alors avec de l'eau très légèrement acidulée par HCl, d'agiter le tout dans une ampoule à robinet, puis de décanter et sécher un remuant le métal dans son flacon avec une boulette de papier filtre.
Il faut avoir soin de récupérer le maximum de mercure métallique à chaque expérience dans un petit flacon spécial et laver ces résidus périodiquement selon les indications ci-dessus avant de replacer ce mercure ainsi « rafraîchi » dans son flacon principal.


Illustration 98

- Prendre une plaque d'aluminium de 2 mm d'épaisseur à peu près et mesurant au minimum 3 x 4 cm. Au moyen d'une foreuse et d'une mèche à métaux de 8mm de diamètre, y forer un « cratère » en prenant bien soin de ne pas percer la plaque. Bien nettoyer puis déposer une ou deux gouttes de mercure au centre du « cratère ». Après plus d'un quart d'heure, on constate que rien ne se passe. Retirer le mercure et déposer dans le « cratère » quelques gouttes de HCl dilué en prenant soin de dépasser un peu le bord du « cratère ». Attendre que la réaction commence en formant de petites bulles partout sous la surface de l'acide, ce qui provoque un changement de coloration à la surface du métal. Eponger aussitôt à l'aide d'un essuie-tout puis déposer à nouveau du mercure dans le « cratère ». Après quelques minutes déjà on voit alors apparaître, sur le bord du mercure, de minces filaments blancs tirant sur le gris. Après une heure ou deux, une véritable cheminée creuse, formée de très fins filaments légers et blancs s'est formée, pouvant atteindre une taille de 8 à 10 cm (voir illustration 98). Cette cheminée finit par s'effondrer sous son propre poids ou à cause d'un léger courant d'air. On en récupère la substance et on la dilue dans l'eau

sur laquelle on peut faire réagir divers réactifs classiques. Avec l'ammoniaque, par exemple, on obtient un précipité d'hydroxyde. Pas de précipité, en revanche, avec la solution d'hydroxyde de sodium. Avec une solution de ferrocyanure de potassium, rien ne se passe en apparence, mais très lentement le liquide se trouble puis un précipité apparaît. Selon les concentration, il peut être blanc ou colorer le liquide d'abord en vert puis en bleu (ce qui peut prendre deux jours entiers).

- L'acide nitrique réagit à froid sur le mercure, mais de manière différente selon les concentrations. C'est ainsi qu'il donne directement du NO_2 en solution concentrée, du NO en solution très étendue et un mélange de NO + NO_2 aboutissant à du N_2O_3 en solution moyennement concentrée. La même chose se passe avec le cuivre comme déjà signalé (pages 141-142).

- Le mercure est légèrement attaqué par une solution de HI.

- Dans une éprouvette, on place deux ou trois gouttes de mercure. On verse par-dessus de l'eau bromée puis on agite, sans chauffer. Progressivement, l'eau bromée perd sa couleur tandis qu'une poudre fine, grise, se dépose. La réaction est d'autant plus rapide que l'ensemble est fortement secoué. En théorie il ne se forme qu'un seul bromure ; mais pratiquement, par hydrolyse, il s'en forme sans doute deux types.

- Quelques gouttes de mercure mises en contact avec un morceau de sodium forment un amalgame solide par simple agitation. La réaction se fait d'un seul coup avec une flamme et une suie produites par l'inflammation du peu de pétrole qui peut encore imbiber le sodium après qu'il ait été sorti de ce liquide protecteur.
Si cet amalgame est plongé dans de l'eau, il y a dégagement d'hydrogène et, peu à peu, le mercure liquide reparaît tandis que le liquide incolore devient une solution de NaOH.
Si l'amalgame est plongé dans une solution relativement concentrée de chlorure d'ammonium, il gonfle subitement et se boursoufle comme le ferait de la lave en fusion. La couleur de cette « lave » est argentée, comme l'est le mercure bien pur. Dans son livre « Récréations scientifiques » qui connut de nombreuses éditions populaires, Gaston Tissandier recommandait de réaliser cette expérience dans un tube assez fin d'où le mercure sortirait alors sous forme de morceaux de magma métallique serpentiformes (voir illustration 99).

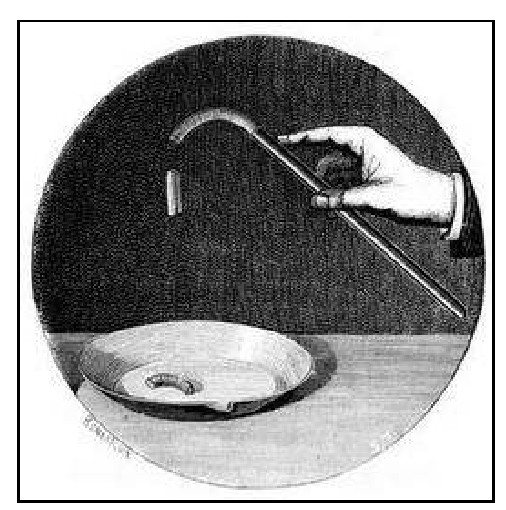


Illustration 99

Dans ces expériences, le mercure métallique est entièrement récupéré.
On peut également plonger l'amalgame dans de l'acide acétique. Une réaction vive se produit puis le mercure est une fois encore récupéré tandis qu'il s'est formé une solution acétique d'acétate de sodium.

- Le mercure s'amalgame aisément avec l'argent et l'or. L'expérience peut être réalisée avec un vieux couvert en argent ou une feuille d'or. On montre que le mercure dégage des vapeur à température ordinaire en plaçant une feuille d'or au-dessus du goulot d'un flacon de mercure. Cette feuille d'or se ternit alors assez rapidement et devient grise. On lira plus loin comment récupérer un bijou en or qui a été touché et terni par du mercure.

- Dans une grande éprouvette, on verse +/- 1 cm³ de mercure puis une ou deux lames de zinc. Ensuite, on couvre d'eau puis on ajoute HCl de manière à diluer d'un tiers. Une vive réaction se produit entre l'acide et le zinc, mais elle ne dure pas longtemps. Bientôt, la réaction se ralentit et les bulles s'échappent uniquement du zinc qui devient progressivement brillant. On chauffe légèrement et, désormais, de fines bulles se dégagent également du mercure. On laisse agir quelques minutes puis on agite très fortement (de préférence à l'aide d'un appareil mécanique). La ou les lame(s) de zinc se boursoufle(nt) tout en restant très brillante(s). On verse le liquide, on éponge et on conserve l'amalgame ainsi formé dans un flacon fermant bien.

- Si, dans une éprouvette fermée, on place un peu de mercure, une boulette de papier aluminium et quelques gouttes d'eau puis qu'on maintient l'ensemble à une douce chaleur pendant plusieurs jours, une réaction se produit. L'aluminium devient noir et de petites aiguilles blanches apparaissent à sa surface.

- Dans une éprouvette, on verse 2 cm de Hg puis une couche de 1cm de H_2SO_4 dilué. Enfin, on y laisse

tomber une feuille de cuivre. Après un long moment, un amalgame devient bien visible sur le cuivre dont la teinte se modifie. On peut le frotter avec un chiffon sec pour le faire briller.

- Le mercure réagit avec H_2O_2. La réaction, à effectuer dans une éprouvette, commence lentement puis, au bout d'une dizaine de minutes, s'accélère fortement au point de pouvoir exploser subitement. Cette expérience dans laquelle il se forme de l'oxyde de Hg rouge/brun doit donc être effectuée à l'air libre en plaçant l'éprouvette à distance des êtres et des objets que les débris et le contenu pourraient atteindre en cas d'explosion.

- Dans une éprouvette où l'on a mis une goutte de mercure, on place quelques cristaux de permanganate de K et on ajoute un peu d'eau. Lentement, il se forme de l'oxyde mercureux qui, si l'on fait bouillir, deviendra de l'oxyde mercurique.

- Dans une éprouvette large, on place une grosse goutte de Hg et on verse par-dessus de la teinture d'iode (Eau + iode + KI). Lentement, cette dernière se décolore et il se forme une sorte d'amalgame blanc. Si, en revanche, dans une éprouvette fermée on mélange du mercure et des paillettes d'iode, le mercure se recouvre lentement de taches colorées. Il se forme ainsi deux types d'iodures.

- Triturer ensemble et longtemps dans un mortier Hg (100 parts) + I_2 (60 parts) + alcool. On obtient ainsi de l'iodure mercureux vert. Si on chauffe cette poudre dans une éprouvette, elle se transforme en iodure mercurique rouge et Hg.

- Dans une éprouvette, on place une goutte de mercure et on verse par-dessus du KI concentré. Il se forme peu à peu de l'iodomercurate de potassium basique.

- Dans un mortier en porcelaine, on écrase en tournant du soufre en fleur avec du mercure. Il se forme une poudre noire de sulfure de mercure. Cette poudre peut être ensuite fortement chauffée dans une éprouvette en boro 3.3. Il s'échappe alors du soufre tandis qu'un miroir de mercure ou de minuscules gouttelettes de ce métal se forment sur la paroi de l'éprouvette. On a ainsi artificiellement produit du cinabre et recréé en laboratoire le mode de production industriel du mercure. Le mercure qui ne s'est pas combiné dans le mortier peut être récupéré en le lavant à l'eau additionnée d'un peu de HCl.

- L'argent réagit à froid avec l'acide bromhydrique et l'acide iodhydrique pour former des sels correspondants et de l'hydrogène. Il réagit également avec l'acide nitrique pour donner du nitrate d'argent et du NO qui se transforme aussitôt en NO_2.

- Plongé dans une solution aqueuse de H_2S, de l'argent se recouvre aussitôt d'une couche noire de sulfure. L'expérience peut également être faite avec H_2S gazeux. L'humidité favorise la réaction. Il faut nettoyer périodiquement des couverts en argent parce que ceux-ci réagissent avec le H_2S qui se trouve souvent mêlé à l'air (cuisson des oeufs ou des choux, refoulement des égouts préalablement à un changement de temps, épandage de fertilisants organiques, etc.).

- Deux petits béchers sont remplis respectivement de HCl et de HNO_3 tous deux concentrés. Un morceau de feuille d'or est déposé dans chacun d'eux. Rien ne se passe. Les contenus des deux béchers sont alors vidés dans un troisième, plus grand. Le liquide jaunit de plus en plus, dégage peu à peu une odeur de chlore et les feuilles d'or disparaissent assez rapidement. On a ainsi préparé de l'eau régale, laquelle « dissout » l'or (voir précédemment). On peut faire chauffer puis évaporer une partie de ce liquide et le conserver ensuite pour des expériences sur des sels d'or.

- On prend un petit flacon de 50 ml bouchant bien et on y place 5 ou 6 ml d'alcool éthylique. On y laisse ensuite tomber trois ou quatre gouttes de brome et on agite (bromoalcool). Enfin, on y laisse tomber un morceau de feuille d'or et on bouche. Après peu de temps, le fragment de feuille d'or a complètement disparu. On peut ensuite laisser évaporer soit à l'air libre, soit en chauffant modérément. On obtient ainsi un sel d'or de couleur jaune-rouge.

Antimoine, arsenic :

- L'antimoine est attaquée par HNO_3 à 68% mais lentement. Il se forme une poudre blanche. Certains auteurs disent qu'il se forme du Sb_2O_3 qui, calciné légèrement, donnera de l'anhydride antimonique soluble dans HCl pour donner du chlorure d'antimoine.

- On place de l'antimoine dans de l'acide sulfurique. Au début, il semble ne rien se passer ; mais après 24 h le liquide a pris une coloration nettement rose.

- HCl concentré additionné d'un peu de HNO_3 réagit avec l'antimoine. Des gaz rutilants s'échappent et il reste en principe une solution de trichlorure $SbCl_3$ mélangée de substances résiduelles. On peut concentrer le liquide jusqu'à consistance sirupeuse pour obtenir ce que l'on appelait jadis le « beurre d'antimoine ». Sinon, on conserve la solution telle quelle dès lors que la réaction est terminée. En effet, si on y ajoutait trop d'eau, il y aurait décomposition immédiate du sel.

- Dans une éprouvette large et haute dans laquelle on a versé un peu de brome, on laisse tomber de l'antimoine en poudre. La réaction est vive. On laisse ensuite s'évaporer Br_2 et on constate qu'il reste des cristaux de bromure d'antimoine. L'eau ajoutée provoque un précipité blanc soluble dans HCl.
Si, au départ, on utilise une solution de brome dans CS_2, la réaction est moins vive qu'au contact direct du brome. Dans ce second cas, si on laisse le sulfure de carbone s'évaporer, on retrouve les mêmes cristaux de bromure d'antimoine que ci-dessus.

- Dans un flacon où l'on a placé une solution d'iode dans CS_2, on verse une bonne quantité d'antimoine en poudre et on bouche. La réaction peut prendre plusieurs heures. Le liquide, de brun-violet va devenir progressivement jaune. Il y a formation d'iodure d'antimoine qui peut être récupéré en laissant CS_2 s'évaporer au soleil.
Si l'iode est dissout dans l'alcool méthylique, la réaction est encore plus lente et , peu à peu, il se forme un dépôt.

- Quelques gouttes de Br_2 sur de l'arsenic donnent une réaction très vive. Prudence !

Phosphore :

- Un morceau de phosphore jaune placé dans du sulfure de carbone s'y dissout. Quelques gouttes de cette solution sont versées sur du papier filtre et l'on attend qu'elles s'évaporent. Au moment où l'évaporation est complète, le papier filtre s'enflamme.

- Un morceau de phosphore jaune, enfermé dans une petite bouteille où l'on a placé au préalable de l'ammoniaque à forte concentration, devient peu à peu noir. Il s'agit là d'une expérience de longue durée.

- On fait dissoudre du phosphore jaune dans du sulfure de carbone puis, progressivement, on y ajoute de l'iode en agitant à chaque fois. A chaque apport d'iode, le liquide devient d'abord brun puis, à force d'agitation, il prend une couleur jaune-orange. Si on arrête l'expérience alors qu'on a obtenu cette coloration et qu'on laisse reposer, le phosphore jaune se transforme en phosphore rouge qui précipite. Si, en revanche, on poursuit jusqu'à ce que le liquide reste relativement rouge et qu'on refroidit sous zéro, alors des cristaux rouges d'iodure de phosphore se déposent.

- On enferme un morceau de phosphore dans une solution de sulfate de cuivre. Lentement, le phosphore se recouvre d'une pellicule noire de phosphure tandis que le liquide perd sa couleur bleue.

12.2. REACTIONS AVEC LES HALOGENES ET LES HALOGENURES

Chlore :

- On verse une solution aqueuse de sulfate de fer II (ferreux) dans deux béchers. Ensuite, dans le premier, on verse de l'eau de chlore. On observe que la teinte passe du vert tendre au jaune très clair. Dans le second becher, on verse une solution d'hydroxyde de sodium ou de potassium. Un précipité blanc-vert se forme. Ensuite, on verse sur celui-ci de l'eau de chlore et on mélange. Le précipité devient couleur brique. Enfin, on verse la solution d'hydroxyde dans le premier bécher et l'on constate qu'il se forme immédiatement un précipité couleur brique.

- Dans une solution d'iodure de potassium ou de sodium, on verse un peu d'eau de chlore. Selon que la solution d'iodure est concentrée ou non, elle vire au brun ou presque au noir, avec libération de petites paillettes aux reflets métalliques. L'ajout d'un peu de chloroforme permet de mettre aisément en évidence la libération d'iode par la coloration d'un violet-mauve que prend le liquide.

- Dans une solution de sulfure de sodium ou de potassium, on verse un peu d'eau de chlore. Il se forme un précipité colloïdal de soufre.

Brome :

- Dans de l'eau bromée, on verse un peu de cyclohexane et on agite. Le brome passe dans le cyclohexane. Rien de semblable ne se produit avec le benzène.

- Dans une solution d'iodure de potassium ou de sodium, on verse un peu d'eau de brome. Selon la concentration de la solution d'iodure, il y a coloration en brun clair ou en brun quasi noir avec libération de paillettes aux reflets métalliques. L'ajout d'un peu de chloroforme permet de mettre en évidence la libération d'iode.

- Dans une solution de sulfate de fer (II) on verse un peu d'eau de brome. Il se produit immédiatement un changement de coloration. On vérifie, par NaOH, que cette solution fournit désormais un précipité brun-rouge d'hydroxyde de fer (III) car le sel ferreux s'est transformé en sel ferrique.

- Dans une solution concentrée de KOH placée sur agitateur magnétique, on fait tomber lentement du brome. Chaque goutte commence par se décolorer puis, peu à peu, des cristaux blancs de bromate de K se forment tandis que le liquide rougit du fait d'une mise en solution d'une portion de Br_2. Quand Br_2 ne se combine plus, on filtre. Le bromate, insoluble, reste dans le filtre. Le liquide restant est chauffé. Br_2 s'en échappe très vite et le liquide reste transparent. Il contient du bromure de K dissout. On en prend une partie qu'on fait sécher rapidement au sèche-cheveux ou à l'aide d'un épiradiateur puis on y ajoute MnO_2 et H_2SO_4 et on chauffe légèrement. Br_2 se dégage.

- On verse peu à peu de l'eau bromée dans une solution de H_2SO_3 fraîchement préparée. La couleur du brome disparaît au fur et à mesure. On teste par une solution aqueuse de chlorure de baryum. Un précipité blanc apparaît car il s'est formé un mélange de H_2SO_4 et HBr.

- Dans de l'ammoniaque diluée, verser petit à petit du brome ou de l'eau bromée. On observe, surtout avec le brome pur, un dégagement d'azote. Il se forme du bromure d'ammonium. On chauffe dans une éprouvette pour concentrer et voir apparaître les cristaux blancs de NH_4Br puis on ajoute une pincée de MnO_2 et quelques gouttes de H_2SO_4 concentré. On chauffe. Br_2 se dégage.

- Dans une large éprouvette où l'on a mis du brome liquide, on verse, petit à petit, du soufre. Il y a élévation de température et formation de monobromure de soufre S_2Br_2. Si on y ajoute H_2O, une lente hydrolyse se produit et du soufre se dépose en même temps qu'il se dégage du HBr et du SO_2. Cette hydrolyse est accélérée si l'on ajoute à l'eau un peu de bicarbonate de soude ou d'hydroxyde de potassium.
L'expérience peut se faire de manière inverse : dans un petit flacon qui peut être aisément fermé, on place un peu de fleur de soufre puis on y fait couler du brome. Il se forme un liquide oléagineux dont l'odeur rappelle le chlorure de soufre. Versé dans l'eau, il forme de petites boules rouges.

- Dans un premier flacon, dissoudre Br_2 dans CS_2 et, dans un autre flacon, dissoudre du phosphore jaune dans CS_2. On mélange ensuite progressivement les deux liquide. La couleur jaune s'intensifie tandis que disparaît la couleur du brome. On place au soleil et on laisse s'évaporer. On recueille du bromure de phosphore.

- Dans une solution acétique de fluoréscine, on fait couler une goutte de Br_2. Il se forme de l'éosine.

- On réalise un mélange de quelques gouttes d'aniline dans un peu d'eau et on alcalinise légèrement. On y verse de l'eau bromée. On obtient un précipité rouge brun.
A l'inverse, on acidifie légèrement le mélange eau-aniline avant d'y verser l'eau bromée. Il se forme cette fois un précipité blanc jaunâtre de tribromaniline.

- Dans de l'eau bromée, on verse du citrate de sodium solide et on fait dissoudre en agitant. Après cela, on chauffe. Le liquide devient transparent, il se dégage du CO_2 et il se forme du bromoforme à odeur caractéristique ainsi qu'une autre substance dite bromoxaforme.

- Dans de l'eau phéniquée concentrée, on laisse tomber peu à peu de l'eau de brome ou même du brome

pur. Il se forme un précipité blanc floconneux de tribromophénol qui se dissout dans l'alcool.
Si on fait tomber quelques gouttes de brome sur des cristaux de phénol, la réaction est extrêmement vive (prudence !).

- Dans une solution d'acide salicylique, on verse de l’eau de brome. Il y a formation d'un précipité jaune puis blanc de tribromure de phénol.

Iode :

- Dans une solution concentrée de KOH placée sur agitateur magnétique, on dissout peu à peu des paillettes d’iode. Le liquide se colore en jaune et un précipité blanc d'iodate de potassium apparaît progressivement. Le liquide coloré contient de l'iodure de K. Si on calcinait l'iodate insoluble, il se transformerait également en iodure.

- Mélanger deux solutions, l’une de P dans CS_2 et l’autre de I_2 dans CS_2. Il se produit une décoloration par suite de formation d’iodure de P.

- Mettre cinq à six centimètre de tétrachlorure de carbone dans une éprouvette et y laisser tomber quelques gouttes de teinture d’iode. Le liquide, brun au départ, prend une belle coloration rose à jaune.

- On prépare une solution d’iode dans l’alcool éthylique et, d’autre part, une solution alcoolique d’hydroxyde de potassium. En agitant bien, on verse lentement la seconde dans la première jusqu’à disparition de la couleur brune. On laisse refroidir. Il se dépose alors des cristaux jaunes très soyeux d’iodoforme, un antiseptique largement utilisé jadis et dont l’odeur, particulière, était celle qui régnait dans tous les cabinets médicaux d’alors.

- On prépare une solution aqueuse de teinture d’iode, mêlée donc de KI, et on la place dans une coupelle. On jette ensuite dans celle-ci un morceau de carbure de calcium. La réaction est immédiate et produit pas mal de gaz ainsi qu’une odeur particulière, qui n’est pas celle de l’acétylène. Lorsque la réaction est terminée, la coupelle contient une substance blanche qui est du diiodoforme, lequel remplaça jadis l’iodoforme en médecine. Cette substance est soluble dans le chloroforme.

- Quelques gouttes de solution alcoolique d’iode dans une solution aqueuse de ferrocyanure de potassium donnent un précipité jaune. Dans une solution aqueuse de ferricyanure de potassium, c’est un précipité couleur brique qu’on obtient.

- Dans une petite nacelle en porcelaine, on place un peu d’iode. Par-dessus, on fait tomber quelques gouttes de térébenthine. On voit alors apparaître un petit nuage d’iode. Si on continue à verser de la térébenthine jusqu’à ce que les cristaux d’iode soient complètement noyés, la nacelle se retrouve alors remplie d’une masse noire très grasse.

Acides bromhydrique et iodhydrique :

- Dans une solution de HBr, on verse de l'eau de chlore. Il y a mise en liberté de brome qui est soluble dans le chloroforme ou le sulfure de carbone.

- On verse un peu d'acide bromhydrique dans une éprouvette puis on y laisse tomber un tout petit peu de permanganate de potassium. Au lieu de se colorer en mauve, le liquide se colore en jaune verdâtre puis jaune canari. On continue à verser du permanganate. Le liquide se colore de plus en plus en jaune. Il faut chauffer légèrement pour voir apparaître du brome rouge dans la partie aérienne de l'éprouvette.

- Dans une solution d'acide bromhydrique, on verse peu à peu de l'acide nitrique concentré. De transparente, la solution devient de plus en plus rouge, s'échauffe puis laisse échapper du brome à couleur rouge et odeur caractéristiques. Ce mélange est une sorte d'eau régale car il dissout l'or.
Si on procède avec des acides pas trop concentrés (surtout en ce qui concerne l’acide nitrique), rien ne se passe. On chauffe alors le liquide en promenant la flamme d’un bunsen plus spécialement dans la partie haute du liquide en question. Dès qu’on voit apparaître une couleur brun-rouge, on cesse de chauffer. La couleur se propage alors de proche en proche tandis que du brome gazeux commence à remplir l’éprouvette au-dessus de la partie liquide (Illustration 100).

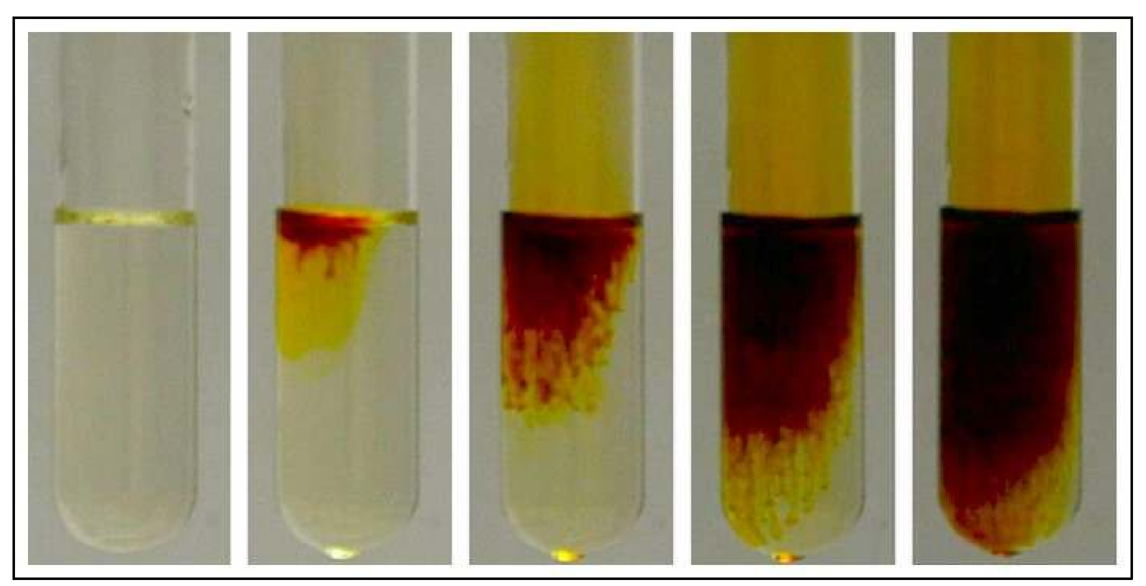


Illustration 100

- Une expérience semblable à la précédente peut être réalisée en utilisant de l'acide iodhydrique en lieu et place d'acide bromhydrique.

- Dans une solution de HI, on verse un peu de H_2SO_4 concentrés. De l'iode est libéré.

- Dans une solution de HI, on verse un peu d'eau de brome. Il y a libération de l'iode qui peut être « reconnu » par sa coloration si on ajoute du chloroforme.

- Dans une solution de HI, on verse de l'eau de chlore ou de l'hypochlorite de sodium (eau de javel). Il y a libération de l'iode.

- Dans une solution de HI on verse un peu d'une solution fraîche d'acide sulfureux. Le liquide se colore en jaune du fait de la libération d'un peu d'iode qui s'y dissout.

- Dans une solution de HI à laquelle on a ajouté une larme de HCl, on verse un peu d'eau oxygénée. Aussitôt le liquide se colore en brun par mise en liberté d'iode.

- On prépare un précipité de chlorure d'argent en mélangeant une solution de nitrate d'argent avec une solution de chlorure de sodium. On y verse tout aussitôt un peu d'acide iodhydrique. De blanc, le précipité vire au jaune par formation d'un iodure d'argent jaune.

- On prépare un précipité de chlorure de plomb blanc en mélangeant une solution d'acétate de plomb avec une solution de chlorure de sodium. Aussitôt on y verse de l'acide iodhydrique. Le précipité prend alors une très belle couleur jaune canari par formation d'iodure de plomb.

- En mélangeant une solution de chlorure de mercure (II) avec de l'acide iodhydrique en solution, on obtient un magnifique précipité orange d'iodure de mercure.

Bromure, iodures et iodates :

- Dans un bromure en solution, on verse de l'eau de chlore. Du brome est mis en liberté.

- Dans un petit flacon, on place un peu de bromure de potassium en cristaux et on verse ensuite un peu de H_2SO_4 concentré. Une mousse incolore apparaît aussitôt. Si l'on recueille le gaz qui se dégage dans un peu d'eau et qu'on verse ensuite dans celle-ci un peu d'eau de chlore, on voit que la solution se colore immédiatement en rouge orange, signalant ainsi que c'est de l'acide bromhydrique qui s'était dissout dans l'eau. Cet acide fume d'ailleurs fortement dans l'air humide (utiliser éventuellement un aérosol) si on le laisse s'échapper à l'air libre. Néanmoins, après peu de temps, la réaction, très exothermique, se modifie

et l'on voit apparaître du brome gazeux dans le flacon où l'on a versé l'acide. Bientôt, tous les cristaux et la mousse se colorent en rouge orange, signe d'un important dégagement de brome. Cette réaction ne convient donc pas vraiment pour obtenir facilement une solution d'acide bromhydrique, sauf si on est dans l'urgence et qu'il en faut très peu.
Si, au lieu d'utiliser du bromure de potassium on avait utilisé de l'iodure de potassium, on aurait obtenu immédiatement un dégagement d'iode qui aurait aussitôt tapissé les parois du flacon. Cette réaction ne convient donc pas du tout pour produire, même en urgence, une solution d'acide iodhydrique.

- Dans de l'eau de javel, on verse une solution de KBr. Le liquide mousse fortement et s'échauffe tandis que du brome est libéré.
Même expérience avec une solution de KI pour obtenir une libération d'iode.

- Préparer quatre petits béchers contenant une même quantité d'une solution de KBr et préparer quatre autres petits béchers contenant une même quantité d'une solution de KI. D'autre part, préparer trois solutions gazeuses : une de chlore, une de H_2S et une de SO_2 ainsi que de l'eau bromée. On verse chacune de ces quatre dernières solution respectivement dans un des béchers contenant la solution de KBr puis dans chacun de ceux contenant la solution de KI. Selon les cas, il y a chaque fois libération de brome ou d'iode. On peut identifier et même extraire facilement I_2 avec du chloroforme qui donnera une solution mauve ou mettre un peu d'empois d'amidon qui donnera une sorte de lait mauve.
Ces réactions peuvent tout aussi bien être effectuées par barbotage des gaz Cl_2, H_2S et SO_2 dans des solutions de KBr ou KI.

- On prend un poids « x » de KI et on en fait une solution qu'on sépare en deux parties égales placées chacune dans un petit bécher. On prend ensuite un même poids « x » de chlorure mercurique et on en fait une solution du même volume que la solution primitive de KI puis on la divise en deux et on verse chacune de ces deux partie dans deux nouveaux petits béchers. On se retrouve donc avec quatre petits béchers, deux contenant une même quantité de solution de KI et deux autres une même quantité de solution de chlorure mercurique.
a) dans un des béchers contenant du chlorure mercurique, on verse lentement le contenu d'un des béchers contenant du KI. Il se forme de l'iodure mercurique rouge
b) dans le bécher contenant de l'iodure de potassium, on verse peu à peu la solution de chlorure mercurique provenant du dernier bécher non encore utilisé. Un précipité rose/orange de K_2HgI_4 se forme, mais se dissout immédiatement.
Ainsi donc, selon que l'un ou l'autre produit est en excès au début de la réaction, celle-ci se déroule par la suite de manière bien différente.
Si en chauffant on élimine tout le liquide où se trouve le précipité rouge et qu'on chauffe encore un peu, ce précipité devient jaune.
Si dans le même précipité on avait versé une solution d'hyposulfite de Na, il aurait complètement disparu.

- Dans un peu de HNO_3 on jette quelques cristaux de KI. Le liquide devient brun et il y a dégagement de NO_2. Il s'est formé, en outre, de l'eau, du nitrate de K et de l'iode. L'iode peut être mis en évidence par un peu de chloroforme (on agite et il se forme une couche de liquide mauve).

- On prépare une solution aqueuse de chlorure ferrique qu'on rend très acide par addition de HCl. On y verse une solution d'iodure de potassium. Aussitôt le liquide prend une coloration brune. Par addition de chloroforme qu'on agite on identifie la formation d'iode.

- On fait un lait de chaux et on y verse progressivement une solution aqueuse d'iode mélangée d'un peu de KI jusqu'à ce que le liquide prenne une teinte jaunâtre. On pourrait considérer cela comme une solution d'iodure de chaux. Versée dans une solution alcaline d'un sel de magnésium, cette solution donne un précipité brun qui, progressivement, se dépose. Si on verse là-dedans une solution d'hyposulfite de sodium, le précipité disparaît aussitôt.
En lieu et place de la solution d'hyposulfite, on peut également mélanger avec un peu de chloroforme, agiter, et voir que le chloroforme se colore, ce qui met en évidence la présence d'iode.

- Dans un iodure alcalin (KI ou KBr), verser un peu d'eau oxygénée. L'iode est déplacé et il y a un fort dégagement d'oxygène.
On peut également utiliser quelques cristaux de KI avec quelques gouttes de liquide vaisselle et verser H_2O_2 directement par-dessus. On obtient alors une abondante mousse colorée qui déborde rapidement du vase et met bien en évidence l'important dégagement gazeux. Cette dernière expérience, très populaire sur internet et tout spécialement sur Youtube, a été baptisée « la pâte dentifrice de l'éléphant ».

- On mélange successivement les produits suivants : un peu d'une solution de KI, quelques gouttes de NaOH dilué et un peu d'une solution de $HgCl_2$. Il se forme un précipité rouge d'iodure de mercure. On ajoute encore un peu de NH_4OH dilué. Le précipité s'accentue.

- On prépare une solution de nitrite de sodium dans laquelle on verse deux gouttes de HCl. Un dégagement rougeâtre se produit mais on n'en tient pas compte. On y verse ensuite une solution d'iodure de potassium. Aussitôt, le liquide devient brun par formation d'iode qu'on peut mettre en évidence par le chloroforme ou l'empois d'amidon.

- Dans une solution de nitrate d'ammonium, on verse un peu d'acide acétique puis une solution de KI. On observe éventuellement une coloration jaune due à une légère mise en liberté d'iode. On ajoute ensuite un peu de zinc en poudre. La coloration devient jaune foncée, voire brune. On ajoute enfin un peu de CS_2 et on agite : une goutte mauve d'iode en solution se forme.

- Dans 250ml d'eau, on verse 25 gr d'iodure de potassium, 1 gr d'hydroxyde de potassium et 3 gr d'acétone. On agite fortement puis on y fait couler de l'hypochlorite de sodium diluée jusqu'à ce qu'on n'observe plus la formation d'un précipité jaune au contact de l'eau. L'odeur particulière indique la formation d'iodoforme.

- Dans trois éprouvettes, on verse une solution aqueuse d'iodure de potassium mélangée de quelques gouttes d'une solution aqueuse d'amidon. Ensuite, on verse quelques gouttes d'eau de chlore dans la première, quelques gouttes d'acide azotique dans la seconde et quelques gouttes d'acide sulfureux dans la troisième. Dans la première et la seconde éprouvette on note immédiatement l'apparition d'une teinte mauve signalant que de l'iode a été mis en liberté. La troisième éprouvette, elle, se colore légèrement en jaune à mesure qu'on y ajoute de la solutions d'acide sulfureux.
De même, dans trois éprouvettes, on verse une solution d'iodate de potassium mélangée de quelques gouttes d'une solution aqueuse d'amidon. Ensuite, on verse quelques gouttes d'eau de chlore dans la première, quelques gouttes d'acide azotique dans la seconde et quelques gouttes d'acide sulfureux dans la troisième. Rien ne se produit dans les deux premières éprouvettes, mais la troisième se colore immédiatement en bleu, ce qui signale la mise en liberté d'iode.

12.3. REACTIONS AVEC DES SELS MINERAUX

Sels de calcium, sodium, potassium et ammonium :

- Dans une solution moyennement concentrée de carbonate de sodium, on verse un excès d'hydroxyde de calcium en poudre. On mélange puis on filtre. Le solide blanc est constitué désormais de carbonate de calcium (constituant du marbre) et d'une solution d'hydroxyde de sodium (soude caustique).

- Dans de l'eau de chaux, on fait couler peu à peu de l'eau oxygénée. Il se forme un précipité d'oxyde de calcium. Quelques gouttes de HCl suffisent à le faire disparaître.

- On prépare deux solutions, l'une d'oxalate d'ammonium (ou d'acide oxalique) et l'autre d'un sel de calcium soluble, tel le chlorure de calcium. Mélangées, il y a formation d'un précipité blanc qui disparaît avec addition de HNO_3. Dans les solutions très étendues, le précipité ne se forme que très lentement. Une goutte d'ammoniaque peut favoriser sa précipitation.

- On prépare une solution saturée de chlorure de calcium et on la verse dans un bécher ou un cristallisoir. On verse ensuite dedans H_2SO_4 dilué jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. On mélange bien et on laisse décanter puis on vide le liquide en surplus et on fait sécher dans un moule en silicone. Lorsque le précipité est bien sec, on l'écrase dans un mortier et on le chauffe sans dépasser 120°. On le mélange ensuite avec un peu d'eau et on le replace dans un moule. Il s'agit de plâtre qui va prendre assez rapidement.

- Dans une éprouvette, on verse une solution aqueuse saturée d'hydroxyde de sodium préparée depuis assez longtemps pour être alors à température ambiante. Par-dessus, on verse de l'eau oxygénée. Aussitôt se produit un précipité blanc moussant qui prend toute la masse. Si on utilise une solution de NaOH moins concentrée, rien ne semble se passer. Dans ce cas, il suffit d'ajouter de l'alcool absolu pour

voir apparaître un précipité muscilagineux et moussant. Ce précipité disparaît si l'on ajoute de l'eau en quantité suffisante. Il est formé de peroxyde de sodium.

- On prépare séparément une solution de HCl à moitié de sa forte concentration habituelle et une autre de nitrite de sodium relativement concentrée. Toutes deux sont plongées dans un bain glace + sel afin d'être fortement refroidies. On les mélange ensuite dans un même flacon lui-même plongé dans le bain glacé. La couleur du liquide passe alors au bleu. Il s'est formé de l'acide nitreux instable. Placé au soleil ou chauffé, cet acide libère des vapeurs rutilantes et perd peu à peu sa couleur. Cette dernière réaction est plus rapide encore si on chauffe le flacon. Si on l'agite fortement, la solution mousse beaucoup, au point même de pouvoir déborder du vase où elle est contenue (prudence !). Plusieurs propriétés de cet acide instable ont été décrites en page 111.

- Préparer un mélange d'acide chromique + HCl. On en verse goutte à goutte dans une solution de nitrite de Na agitée mécaniquement ou magnétiquement (illustration 101). Progressivement la solution change de couleur par formation de chlorure chromique vert ou bleu/mauve si l'acide chromique avait une forte concentration au départ. Tout au long de l'expérience du NO_2 se dégage. Au final, le liquide peut même mousser.

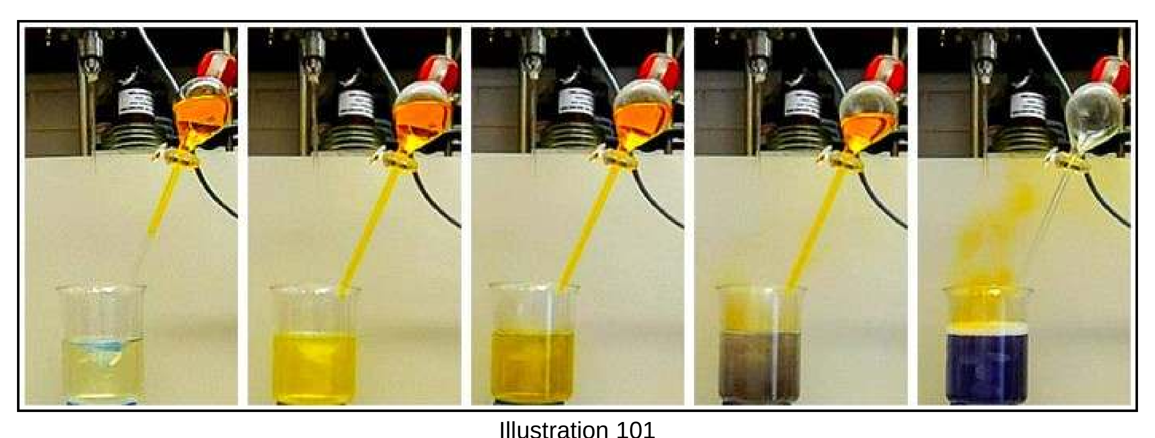


Illustration 101
Dans le cas présent, la solution de nitrite de sodium était agitée par un agitateur mécanique dont l'arbre et les pales étaient en verre.

- Préparer trois verres à pied ou trois béchers avec, dans chacun, la même solution d'hyposulfite de Na. Dans le premier on verse une solution peu concentrée de HCl ; dans le second du HCl moyennement concentré et dans le troisième du HCl à haute concentration. Instantanément ou après quelques secondes il se forme un précipité de soufre, d'autant plus important (laisser reposer) que HCl était plus concentré.

- Dans un erlenmeyer, on met une solution d'hyposulfite de Na puis on y verse HNO_3 concentré. En très peu de temps le liquide jaunit (dépôt de soufre) et le flacon se remplit de vapeurs rouges. Si HNO_3 est versé sur l'hyposulfite solide, la réaction est presque instantanée et un fort volume de vapeurs rouges est dissipé dans l'atmosphère tandis qu'il reste dans le flacon des morceaux de soufre solide qu'après rapide lavage à l'eau on peut comprimer entre les doigts.

- On verse 4 cm d'une solution d'hyposulfite se sodium dans cinq éprouvettes différentes. La première des cinq est mise de côté. Dans la seconde on verse un peu d'eau de chlore. Dans la troisième un peu d'eau de brome. Dans la quatrième un peu d'hypochlorite de sodium (eau de javel). Dans la cinquième un peu d'une solution d'hypobromite de sodium fraîchement préparée. Selon les concentrations, un louche ou un précipité blanc apparaît dans les éprouvettes 2 et 3. On les chauffe un peu pour faire disparaître le chlore ou le brome en excès. Le contenu des éprouvettes 4 et 5 semble rester sans changement. Ensuite, on verse goutte à goutte un peu du contenu des éprouvettes 1 à 5 dans des éprouvettes 6 à 10 contenant, chacune, 3 cm d'une solution de chlorure de baryum. On voit qu'un précipité blanc se forme dans chacune, sauf la 6 qui reçoit le contenu de la 1. Une observation attentive est nécessaire avec les éprouvettes 2 et 3 lorsque leur contenu est versées dans les éprouvettes 7 et 8. En effet, le liquide de départ est déjà trouble ; mais on constate qu'au contact du chlorure de baryum il le devient davantage. Conclusion : l'ion hyposulfite qui ne réagit pas avec le chlorure de baryum (éprouvette 6) a été transformé dans les éprouvettes 2 à 5 en ion sulfate qui réagit par un précipité blanc dans les éprouvettes 7 à 10.

- Dans une solution d'oxalate de sodium, on verse une solution de chlorure de baryum. Il se forme un fort précipité blanc qui disparaît très vite par addition de HCl et nettement plus difficilement par adjonction d'une solution d'acide oxalique.

- Verser une solution de nitrite de sodium dans une éprouvette et, par-dessus, un peu d'une solution de sulfure de sodium. Rien ne se passe. Ajouter une ou deux gouttes de HCl. Un précipité jaune de soufre se forme. Ne pas ajouter l'acide avant le sulfure car il réagirait avec le nitrate.

- Verser une solution de nitrite de sodium dans une éprouvette et, par-dessus, un peu d'une solution d'iodure de potassium. Rien ne se passe. Ajouter un peu d'acide acétique. On obtient une coloration brune. Ajouter du chloroforme et agiter : le chloroforme dissout la couleur brune qui était donc de l'iode.

- On prépare une solution de bisulfate (hydrogénosulfate) de potassium et on y verse ensuite une solution de carbonate ou de bicarbonate de sodium. On observe une vive effervescence (CO_2 se dégage).
Cette expérience peut être réalisée d'une manière différente. Il suffit de mélanger les deux sels, non dissout, dans une éprouvette puis, à l'aide d'une pissette, de verser un peu d'eau. Aussitôt la vive effervescence se produit.

- Dans une solution de bisulfate (hydrogénosulfate) de potassium on verse une solution d'un sulfure alcalin. On constate immédiatement la formation d'un précipité de soufre et une légère effervescence. Il suffit de chauffer un peu pour constater cette fois l'odeur nauséabonde du H_2S.

- Dans une solution basique de ferricyanure de K, on verse un peu de H_2O_2. De l'oxygène se dégage.

- Commencer par préparer une solution de ferrocyanure de potassium et la faire bouillir pour en chasser l'air. Si le liquide ne monte pas jusqu'au bord du flacon, remplir ce dernier de CO_2 gazeux et fermer hermétiquement. Après refroidissement du contenu du flacon, on prend un grand flacon dans lequel on verse une quantité de HCl qui correspond à un excès par rapport à la quantité de ferrocyanure. On vide ensuite de l'éther par au-dessus puis, enfin, la solution de ferrocyanure jusque-là enfermée dans le flacon de départ. On agite. Il se forme un gros précipité blanc bleuâtre d'acide ferrocyanhydrique. L'apparence de ce précipité varie selon les concentrations. Parfois, lorsqu'il est mélangé au liquide, il peut paraître verdâtre. En diluant avec de l'eau, il se rassemble au-dessus du flacon.
Autre version de la même expérience : par-dessus une solution bien jaune de ferrocyanure de potassium, on verse une couche d'éther égale à plus ou moins 1/5e du volume de la solution primitive. On agite fortement afin de former une sorte d'émulsion puis on verse ensuite du HCl concentré par-dessus. Il se forme aussitôt un précipité blanc-bleuâtre très grumeleux d'acide ferrocyanhydrique. Ce précipité peut être aisément séparé du liquide restant et séché au soleil où il prendra rapidement la teinte caractéristique du bleu de Prusse. On peut également verser de l'eau dans le flacon, agiter et observer qu'il se forme alors un liquide vert émeraude surmonté d'une quantité moindre du précipité blanc originel. Ce liquide deviendra lui aussi progressivement bleu à l'air libre.

- Verser HCl dilué sur du chlorate de potassium. S'il ne se passe rien, ajouter HCl concentré jusqu'a dégagement d'un gaz. Attendre que l'éprouvette se remplisse de ce gaz et constater que c'est du chlore.

- On prépare une solution bien concentrée d'hydroxyde de potassium dans l'alcool isopropylique. On y verse du sulfure de carbone. Il se forme aussitôt une masse jaune avec légère élévation de température. Observer que l'odeur repoussante du sulfure de carbone laisse alors place à une odeur douceâtre.

- On mélange 5 ml d'aniline avec un mélange refroidi de 5 ml de H_2SO_4 dans 100 ml de H_2O. Ensuite, on ajoute encore 100 ml de H_2SO_4 pur et on verse dans une solution de chlorate de K. On observe plusieurs changements de couleur durant l'opération qu'il faut mener avec prudence et en agitant bien car il y a risque possible s'il y a trop de chlorate. On veillera donc à n'utiliser qu'une solution relativement peu concentrée de chlorate de potassium.

- Dans une solution de nitrate d'ammonium, on verse peu à peu un mélange de bleu d'indigo dans de l'acide sulfurique. Il y a décoloration.

Sels de fer (ferreux^{++} / ferrique^{+++}) :

- Dans une solution aqueuse de chlorure ferrique (III), on ajoute progressivement une solution de NaOH.

Il se forme aussitôt un précipité floconneux épais de couleur rouge brique d'hydroxyde.

- Dans une solution aqueuse de $FeCl_3$ on ajoute un peu de glycérine et on agite bien pour obtenir une solution homogène. On y verse ensuite une solution aqueuse de NaOH. On obtient une coloration rouge brique homogène. Si, ensuite, ont y fait barboter H_2S, un précipité vert se forme. Si on avait ajouté un sulfure alcalin on aurait eu rapidement un précipité vert/noir. L'ajout de glycérol (glycérine) dans d'autres solutions aqueuses minérales (sels de cobalt ou de nickel par exemple) modifie également le type de précipité que ces sels donnent avec un hydroxyde alcalin.

- Dans une large éprouvette, on fait un mélange d'une solution de sulfate ferreux (II) avec une solution de nitrate de potassium. On fait ensuite couler, le long du bord, 2cc de H_2SO_4 concentré qui vont aller se loger au fond de l'éprouvette. Enfin, on laisse tomber dans ce mélange un aggloméré de cristaux de nitrate de potassium gros comme un pois. Cet aggloméré réagit avec l'acide pour former du HNO_3 et l'on voit se former progressivement, à la suite d'une réaction complexe, une sorte de panache brun un peu comme celui qui s'échappe du sommet d'un volcan. Le temps passant, trois niveaux distincts apparaissent dans l'éprouvette, un gros anneau pratiquement noir se déplaçant de bas en haut de la masse liquide. En fonction de la hauteur du liquide dans l'éprouvette, c'est en deux ou trois jours qu'il atteint le sommet pour, alors, disparaître complètement, ne laissant derrière lui qu'un liquide parfaitement transparent légèrement jaune (voir illustration 102).

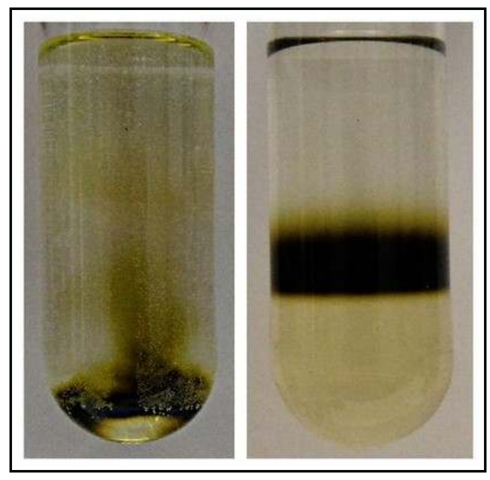


Illustration 102

- Dans une solution de $FeCl_3$ on verse une solution de carbonate de sodium ou de potassium. Immédiatement, il se forme un précipité rouge brique d'hydroxyde ferrique parce que le carbonate ferrique est peu stable et qu'il se transforme aussitôt avec libération d'un peu de gaz carbonique. La même remarque est valable pour le carbonate d'aluminium (voir plus loin).

- Dans une solution de $FeCl_3$ verser H_2SO_3. On observe un changement de coloration. Le précipité obtenu par NaOH ne sera cependant pas verdâtre mais plutôt noir, preuve que ce n'est pas exactement du $FeCl_2$ qui s'est formé comme c'est affirmé dans nombre d'ouvrages.

- Dans le creux de la main, mettre une goutte de solution de chlorure ferrique. Dans l'autre paume, mettre une goutte de sulfocyanure (également nommé sulfocyanate ou thiocyanate) de potassium. Joindre les mains en prière puis les écarter : des stigmates sanguinolents apparaissent ! Ce « tour de magie » a parfois été utilisé pour abuser des naïfs. On peut améliorer l'aspect sanguinolent des « plaies » en ajoutant de la glycérine aux solutions.

- Dans une solution faible de $FeCl_3$ on fait tomber une ou deux gouttes d'une solution de sulfocyanure d'ammonium et on agite. Le liquide prend aussitôt une belle coloration rouge sang. On verse ensuite deux gouttes de ce liquide dans une éprouvette où l'on a mis au moins 10 ml d'éther. On agite. La couleur rouge passe dans l'éther tandis qu'une goutte blanche ou jaunâtre reste au fond de l'éprouvette. Il ne faut pas faire cette expérience en ajoutant de l'éther dans le tube où se trouve la solution rouge de départ car dans ce cas il se forme un liquide d'apparence homogène. Il faudrait en effet utiliser beaucoup plus d'éther dans ce dernier cas pour vérifier le passage de la substance rouge dans l'éther.

- Si dans une solution de chlorure ferrique on ajoute de l'eau de chaux, on voit la solution devenir plus foncée et trouble par la formation d'un précipité peu visible de ferrite de calcium qui disparaît si on ajoute quelques gouttes de H_2SO_4.

- Si, dans une solution de chlorure ferrique on ajoute une solution d'hyposulfite de sodium, on obtient instantanément une coloration d'un rouge si sombre qu'elle peut paraître noire. Puis, en l'espace de dix à trente secondes, cette couleur se modifie complètement et passe au jaune. Chauffée, cette solution jaune laisse alors apparaître un précipité qui, par décantation, apparaît désormais de couleur jaune-orange.

-Préparer une solution de sulfate ferreux assez concentrée et y verser HNO_3 puis, lentement, H_2SO_4

concentré. Il y a dégagement de NO et le sulfate devient ferrique. Vérifier par une solution de NaOH qui donne un précipité rouge alors qu'au départ elle donnait un précipité vert. Vérifier également par le sulfocyanure de K très dilué qui deviendra rouge sang.

- On prépare une solution très diluée de chlorure ferrique et on la sépare en deux parties égales dans deux éprouvettes. On fait chauffer la première jusqu'à ébullition. A mesure que la température augmente, le liquide se colore en jaune sale puis en rouge. On le refroidit jusqu'à température normale puis on y verse lentement une solution de ferrocyanure de potassium. Il se forme une coloration bleue qui change rapidement au vert. En revanche, le ferrocyanure versé de la même manière dans l'éprouvette qui n'a pas été chauffée ne donne qu'une coloration bleue intense.

- Ajouter une solution de ferrocyanure de K dans une solution de sulfate ferreux. On obtient une belle couleur encre. Ajouter de l'ammoniaque : la couleur bleue disparaît. Ajouter HCl : elle réapparaît.

- On mélange une solution de chlorure ferrique à une solution de ferrocyanure de potassium. On obtient du « bleu de Prusse ». On y ajoute une solution d'acide oxalique et une solution de gomme arabique. On obtient ainsi une véritable encre.

- Dans une solution de chlorure ferrique, on ajoute une solution d'acide oxalique. Il se forme un précipité d'oxalate de fer jaune.

- Dans une solution fraîche de sulfate ferreux, on fait couler une solution de tannin. Rien ne se passe. On y fait barboter de l'air. Une coloration bleue apparaît. C'est pourquoi certaines encres anciennes noircissaient avec le temps : elles fixaient davantage le tannate de fer qui était à la base de leur fabrication.

- On fait couler une solution de tannin dans une solution de $FeCl_3$. Une coloration bleue/noire apparaît.

- Dans une solution de $FeCl_3$ on ajoute une solution d'hyposulfite de soude. Il se forme un précipité violet qui disparaît lentement à froid et rapidement à chaud.

- Mélanger une solution de chlorure ferrique avec une solution de $CaCl_2$ bien plus concentrée que la précédente puis ajouter KOH. Il se forme un précipité jaune chamois de ferrite de Ca qui devient peu à peu blanc s'il n'est pas en contact avec le CO_2 atmosphérique.

- Dans une solution de $FeCl_3$, on fait couler lentement une solution de fluorure de calcium. On obtient ainsi un précipité de couleur rouille qui se dissout dans un excès de fluorure ou qui devient plus foncé en chauffant.

- Dans une solution faible de $FeCl_3$ on ajoute un peu d'acide acétique. Une coloration rouge apparaît par formation d'acétate de fer. Si ensuite on ajoute HCl, elle disparaît.

- Dans une solution de $FeCl_3$, ajouter une solution d'acétate de sodium ou de potassium. On obtient une coloration rouge d'acétate ferrique. Si on ajoute ensuite HCl, la coloration passe au jaune. Si, au lieu de cela, l'acétate ferrique est chauffé à une température proche de l'ébullition, la couleur change, devient plus rouge car il se développe un sous-acétate en même temps qu'il se dégage de l'acide acétique. Une goutte de H_2SO_4 modifie encore les choses car on obtient ainsi un sous-acétate ferrique jaune.
Si dans la solution d'acétate ferrique de départ on ajoute un peu de sulfate de cuivre, à l'ébullition le fer précipite à l'état d'hydroxyde.
Au lieu d'utiliser, au départ, un acétate alcalin, on peut utiliser un acétate de plomb ou de cuivre par exemple. Les réactions seront les mêmes mais moins visibles du fait de la coloration bleue du sel de cuivre et parce que HCl donnera un précipité jaune.

- On fait digérer longuement un morceau de sulfure de fer dans de l'acide acétique très légèrement dilué. Au fil des jours, le liquide devient de plus en plus rouge par formation d'acétate de fer. La réaction est nettement plus rapide à chaud. Si, après quelques jours, on fait bouillir le liquide, il change de couleur en passant d'un beau rouge rubis à un rouge brique foncé par formation d'un sous-acétate. La solution d'acétate de fer ne se conserve de toute manière pas et il ne faut pas tenter de la faire cristalliser.

- Dans une solution faible de $FeCl_3$ on ajoute de l'eau phéniquée jusqu'à belle coloration mauve. Puis on ajoute de l'acide lactique. On obtient alors une coloration jaune or.

- On prépare une solution faible de chlorure ferrique. On y verse de l'alcool éthylique dans lequel on a laissé tomber trois ou quatre gouttes d'essence de girofle (eugénol). Il y a coloration passant du bleu au vert puis, après une minute ou deux, au jaune.

- On prépare deux solutions de chlorure ferrique, l'une dans l'eau et l'autre dans l'alcool éthylique. D'autre part, on prépare une solution de phénol dans l'alcool éthylique. Lorsque les deux solutions alcooliques sont mélangées, on obtient une coloration qui est nettement différente de celle obtenue lorsque la solution aqueuse de chlorure ferrique est mélangée à la solution alcoolique de phénol.

- On mélange une solution (aqueuse ou alcoolique) d'acide benzoïque avec une solution de $FeCl_3$. Il se forme un précipité rose, rouge ou jaunâtre selon les concentrations. On ajoute de l'éther, on agite vigoureusement puis on laisse reposer. Le précipité se dissout dans l'éther qui surnage et sa coloration perdure.
Si on part d'une solution saturée d'acide benzoïque (peu soluble dans l'eau) et qu'on y ajoute du chlorure ferrique pas trop concentré puis H_2O_2 on obtient une teinte violette. Si, au contraire, on ajoute une solution de chlorure ferrique plus concentrée puis de l'éther, le précipité laiteux se dissout.

- Dans une solution faible de chlorure ferrique, on ajoute une solution d'acide pyrogallique. On obtient ainsi une coloration bleue.
Si on verse la même quantité d'acide pyrogallique dans une solution plus concentrée de chlorure ferrique, la coloration bleue passe rapidement au rouge.

- On prépare une solution de pyrocatéchine. On la verse dans une solution étendue de chlorure ferrique. On obtient une coloration verte qui passe au rouge par addition de NaOH.

- On prépare une solution aqueuse d'acide salicylique en ne se souciant pas trop qu'une partie de l'acide ne s'y dissoudra pas. On y verse ensuite une solution aqueuse de chlorure ferrique. Aussitôt le liquide prend une couleur mauve. On sépare ensuite cette solution en trois parties. Dans la première on verse un peu d'acide lactique. Le liquide devient alors entièrement transparent et de couleur jaune or. Si, dans la seconde partie on verse une solution d'acide oxalique, on obtient également un liquide parfaitement transparent et de couleur jaune. Si, en revanche, dans la troisième partie on verse de l'ammoniaque diluée, on obtient un liquide d'une couleur rouge-orange. Si, en parallèle, on effectue les mêmes manipulations avec de l'eau phéniquée plutôt qu'une dissolution d'acide salicylique, on obtient les mêmes résultats, avec des variables légères au niveau de l'intensité des couleurs dues aux quantités et concentrations différentes des substances utilisées. La plupart de ces colorations résultent de précipités très fins qui, peu à peu s'agrègent et tombent au fond du flacon.

- On prépare une solution de sulfate de fer II et on y fait couler lentement une solution de permanganate. La coloration devient jaune par formation de sulfate de fer (III).

- Au départ de sulfate de fer (II) on fait un précipité d'hydroxyde avec NaOH. Ce précipité, d'abord blanc verdâtre devient ensuite vert. On agite pour l'homogénéiser et on essaye d'éviter la présence d'air (noyer d'une atmosphère de CO_2, fermer le flacon et laisser déposer). Lorsque le précipité s'est déposé, on vide le liquide qui surnage et on dissout dans une solution chaude d'acide citrique qui donnera une solution de citrate ferreux d'un beau vert.

Sels de cuivre (cuivreux^{+} / cuivrique^{++}) :

- On verse une certaine quantité de chlorure de sodium dans un mortier en porcelaine, puis ensuite une quantité plus grande de sulfate de cuivre. On broie au pilon jusqu'à consistance poudreuse. Ensuite, on verse de l'alcool éthylique. La couleur, jusque-là d'un bleu clair, devient verte. On triture encore et puis on verse et laisse décanter dans un flacon haut bien bouché. A la teinte verte seule, on peut constater qu'il s'est formé un chlorure cuivrique (II), le chlorure cuivreux (I), blanc, n'étant pas soluble dans l'eau. Le sulfate de cuivre n'étant quant à lui pas soluble dans l'alcool, l'excès de cette substance se dépose.

- On prépare une solution de chlorure cuivrique assez concentrée pour être de couleur verte. On en met dans trois éprouvettes. Dans la première, on verse ensuite de l'eau. Aussitôt la solution bleuit. On fait de même dans la seconde éprouvette puis on verse HCl par-dessus. Aussitôt, la coloration devient vert émeraude. Enfin, dans la troisième éprouvette, on commence par verser de l'eau puis du KCl solide. Là encore, après être devenue bleue, la solution devient verte.

- Dans une solution de sulfate de cuivre (II) agitée à vitesse moyenne par un agitateur magnétique, on fait tomber goutte à goutte de l'acide chlorhydrique concentré. A chaque point de rencontre de la goutte et du liquide se forme instantanément une tache jaune qui disparaît ensuite tandis que le liquide prend peu à peu une belle couleur vert émeraude, puis vert tendre et, enfin, jaune.

- Dissoudre du $CuSO_4$ dans HCl concentré. On obtient un liquide vert jaunâtre. On en place une couche de 1 cm dans une bouteille de 500 ml qu'on pose sur agitateur magnétique. On verse peu à peu de l'eau. La couleur du liquide passe d'abord au vert émeraude avant de passer au bleu.

- Si on enflamme une solution éthylique de chlorure cuivrique, on obtient une flamme dont la teinte varie du bleu au rouge orange bordée de vert. Par moments, cette teinte verte qui caractérise le cuivre donne une flamme très éclairante (illustration 103).

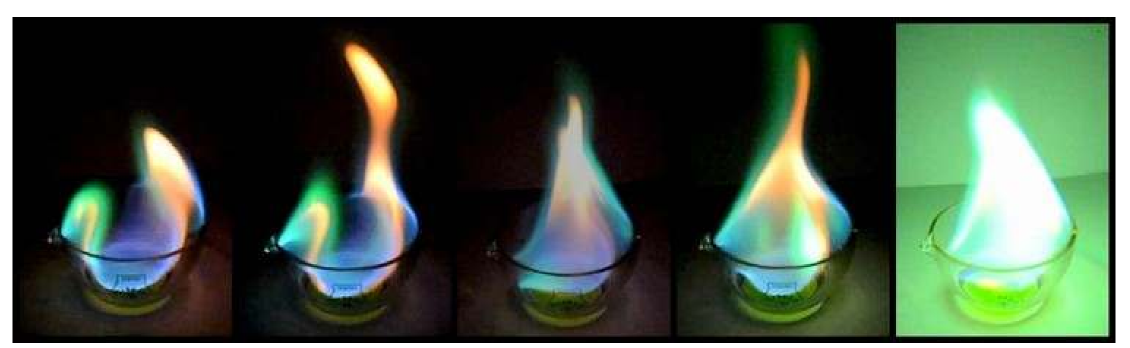


Illustration 103

- Dans une solutions aqueuse de $CuSO_4$ ou $Cu(NO_3)_2$ on verse de l'ammoniaque jusqu'à disparition complète du précipité. On obtient ainsi ce que les chimistes anciens appelèrent « eau céleste » d'un bleu profond. Cette couleur disparaît rapidement si on ajoute HCl ou H_2SO_4.
Une manière plus spectaculaire de réaliser cette expérience est de partir d'une solution très faible de sel de cuivre, de telle sorte que le liquide soit incolore. En y versant de l'ammoniaque, il se colore en bleu sans qu'il y ait formation d'un précipité, l'ammoniaque étant forcément en excès. Cette belle couleur bleue disparaît ensuite par addition de l'acide.

- Préparer un précipité d'hydroxyde de cuivre (II) blanc-bleu ciel en versant NaOH dans une solution de sulfate de cuivre (II). Bien laver ce précipité puis le dissoudre dans de l'ammoniaque. Le liquide, d'un beau bleu, est de la « liqueur de Schweitzer » préparée de façon rapide. La plupart des traités de chimie disent qu'elle a la propriété de dissoudre le coton et la soie véritables. Ce n'est que partiellement vrai car il faut, pour cela, réunir des conditions spécifiques et, en particulier, ajouter un peu de chlorure de cuivre (Launer & Wilson, Preparing cuprammonium solvent..., in *Anal. Chem.*, 1950, 22 (3), pp. 455-458). L'eau céleste, très semblable à la « liqueur de Schweitzer » et obtenue en versant de l'ammoniaque en excès dans une solution de sulfate de cuivre n'a quant à elle pas la propriété de dissoudre le coton et la soie véritable.

- A du bleu céleste obtenu par réaction de l'ammoniaque sur un sel de cuivre (II), on ajoute un peu de glucose et on chauffe. Il y a décoloration.

- Dans une solution de sulfate de cuivre (II), on verse lentement une solution de cyanure de sodium ou de potassium. Un précipité jaune se forme. On laisse décanter. Il apparaît alors plus jaunâtre que jaune.

- Préparer un précipité d'hydroxyde de cuivre (II) par NaOH puis y verser de l'eau oxygénée pas trop concentrée. Il y a dégagement d'oxygène et apparition d'un oxyde de cuivre (II) noir avec forte élévation de température. Souvent, le liquide déborde de l'éprouvette.

- Préparer un précipité d'hydroxyde de cuivre par addition d'une solution de NaOH dans une solution de sulfate de cuivre. Bien mélanger ce précipité colloïdal puis ajouter de l'eau de chlore. La teinte, de bleue, passe au vert sombre.
Faire de même, mais ajouter cette fois, en lieu et place d'eau de chlore, une solution d'hyposulfite de sodium. Le précipité se dissout.
Recommencer et, cette fois, chauffer le précipité obtenu au départ : il se forme rapidement des grains noir d'oxyde. En ajoutant HCl sur ceux-ci, on obtient un liquide transparent de couleur verte.

- Le sulfate de cuivre en solution forme avec une solution de KOH ou NaOH un précipité d'hydroxyde qui se dissout dans un grand excès de réactif. Si, avant de verser l'alcali, on mélange au sulfate de cuivre un peu de glycérol, le précipité n'apparaît plus et on obtient directement une liqueur d'un beau bleu pareille au bleu céleste. Il se forme en effet un glycérilate cuivrique soluble. Une réaction semblable peut être obtenue en substituant de l'acide tartrique au glycérol.
Si on chauffe le liquide bleu contenant du KOH et du glycérol, il se forme un précipité d'une belle couleur rouge brique. La réaction est assez semblable à celle qui permet d'identifier le glucose à l'aide de la « liqueur de Fehling ».

- Une solution assez concentrée de $CuCl_2$ est placée dans une éprouvette. On y verse ensuite deux gouttes de Hg et on agite fortement. Le liquide se trouble puis, peu à peu, le Hg disparaît et l'on voit apparaître un chlorure solide blanc ainsi qu'une masse noire.

- Une solution assez concentrée de $CuCl_2$ est placée dans une éprouvette. On y verse ensuite de la poudre d'aluminium. Une vive effervescence (parfois dangereuse) se produit et il se forme de l'oxychlorure d'aluminium tandis que du cuivre rouge surnage.

- Une solution concentrée de $CuCl_2$ est versée dans une éprouvette. On y projette ensuite un morceau de phosphore et on agite vivement. Il se forme alors du phosphure de cuivre, du cuivre, de l'acide phosphorique et de l'acide sulfurique.

- Dans de l'eau de javel, on fait couler lentement une solution de $CuSO_4$. Il se forme un précipité jaune verdâtre de sulfate acide de Na tandis que du SO_2 se dégage et que des grains de Cu apparaissent. Si on ajoute un peu de HNO_3, la réaction avec le cuivre provoque un peu de vapeurs rutilantes et il y a dissolution du précipité.

- Du chlorure cuivrique vert-bleu en solution est modifié en chlorure cuivreux incolore par le chlorure d'étain en sol chlorhydrique. Insoluble dans l'eau, le chlorure cuivreux blanc l'est en effet dans l'eau additionnée de HCl où il se colore progressivement au contact de l'air.

- Un mélange d'une solution de $CuSO_4$ et d'acide sulfureux réagit sur une solution de KI en donnant un précipité brun. En chauffant, il y a perte d'iode et transformation du précipité en iodure Cu_2I_2.

- Une solution de sulfate ou de chlorure de cuivre (II) donne, avec une solution de sulfite de sodium, un précipité couleur caca d'oie.

- Dans une solution de sulfate de cuivre bleue, on verse une solution aqueuse de silicate de sodium. Il se forme un beau précipité bleu.

- Si on verse une solution aqueuse de phosphate de sodium dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre, on obtient immédiatement un précipité bleu verdâtre.

- Dans une solution d'acétate de cuivre, on verse une solution d'iodure de potassium. Il se forme aussitôt un précipité d'iodure de cuivre d'une couleur caca d'oie.

- On prend trois éprouvettes. Dans la première on verse une solution assez claire de sulfate de cuivre. Dans la seconde une solution moyenne de nitrate de plomb. Dans la troisième on ne met que de l'eau avec quelques gouttes de phénolphtaléine. Ensuite, on verse successivement dans chacune de ces trois éprouvettes une solution moyenne d'ammoniaque et on agite fortement. On obtient ainsi le... drapeau français !

Sels de zinc :

- Dans une solution fraîche de H_2SO_3, déposer du zinc ou, mieux, de la poudre de zinc. On obtient une coloration jaune qui disparaît bientôt alors que se forme un dépôt de soufre colloïdal qui peut tendre lui aussi à disparaître ensuite. Il se forme d'abord de l'acide hydrosulfureux jaune puis un hyposulfite de zinc soluble avec dépôt de soufre. (Déjà signalé, sous une forme un peu différente page 103).

- Dans un mortier en porcelaine, on écrase 14 gr de sulfate de Zn et 11 gr de KBr. Lentement, il y a liquéfaction et formation d'un bromure de Zn. Contrairement à la plupart des réactions signalées dans le

présent chapitre, celle-ci n'a donc pas besoin d'un apport d'eau extérieur pour obtenir une liquéfaction de la substance.

- On verse un peu d'oxyde de zinc dans de l'ammoniaque concentrée et on place sur agitateur magnétique. On observe la disparition progressive de la teinte blanche. Il se forme de l'ammoniure de zinc.

Sels de plomb :

- On prépare une solution d'acétate de plomb de moyenne concentration. On en verse un quart du volume dans quatre béchers contenant, chacun, une solution de bichromate de potassium. La première est d'une concentration moyenne. La seconde est identique mais on y a ajouté un peu d'hydroxyde de calcium. La troisième a été davantage diluée et la quatrième a été portée à ébullition. On constate que les précipités ont des couleurs nettement différentes (voir illustration 104).

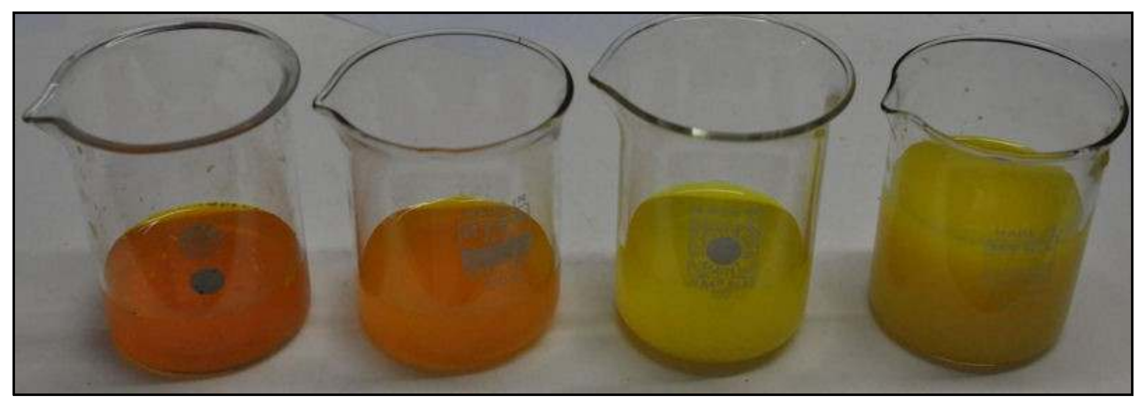


Illustration 104

Les peintres de jadis utilisaient ces précipités pour préparer leurs colorants. L'un d'eux était appelé « le jaune royal ».
La même expérience peut être réalisée avec du chromate de potassium. Le précipité est soluble dans NaOH ou KOH. Afin de montrer aisément la chose, il vaut mieux, dans ce cas précis, utiliser au départ une solution d'acétate de plomb d'assez faible concentration.
Voici une manière différente d'effectuer cette expérience : un morceau de coton blanc est trempé dans une solution aqueuse d'acétate de plomb puis, sans être essoré, dans une solution de dichromate de potassium. On mélange brièvement puis on rince à grande eau et on laisse sécher. Le coton est désormais coloré en jaune.

- Dans une solution aqueuse d'acétate de plomb, on verse une solution aqueuse d'iodure de potassium. Un précipité d'iodure de plomb jaune se forme. On verse par-dessus une solution aqueuse d'hyposulfite de sodium. Aussitôt, le précipité disparaît et le liquide redevient limpide et incolore.

- Préparer une solution concentrée d'acétate de plomb. Y faire tomber de l'acide formique goutte à goutte jusqu'à excès. Un précipité blanc de formiate de plomb se forme.

- Préparer du sulfure de plomb par H_2S + acétate de Pb. Y verser H_2O_2. Il y a dégagement d'oxygène et transformation du sulfure noir en sulfate blanc.

- Dans une solution de nitrate ou d'acétate de plomb, on fait couler lentement de l'hypochlorite de soude (eau de javel). Il se forme d'abord un précipité blanc puis orange, terre de sienne et, enfin, avec le temps, brun. La transformation est très rapide si on chauffe. Au final, il y a formation de bioxyde de plomb.

- On verse une solution de HI dans une solution d'acétate de plomb. Il y a formation d'un précipité jaune-orange d'iodure de plomb.

- Le tétrachlorure de plomb jaune $PbCl_4$ peut être obtenu en dissolvant simplement PbO_2 dans HCl froid.

- On prépare une solution aqueuse de 7,5 gr de perborate de sodium ainsi qu'une solution de 9,5 gr

d'acétate de plomb. Chacune de ces deux solutions est faite dans un minimum d'eau préalablement bouillie et qui avait été laissée à refroidir dans une bouteille bien hermétique remplie jusqu'au col. Lorsque ces deux solutions sont prêtes à l'emploi, on les verse l'une dans l'autre. On obtient ainsi instantanément ou parfois après un peu de temps un précipité jaune citron de perborate de plomb $Pb(BO_3)_2.H_2O$ qu'on peut laisser décanter et laver à l'alcool puis à l'éther si on veut le conserver.

- Dans une solution aqueuse de sulfate de plomb, on verse une solution aqueuse de sulfocyanure (thiocyanate) d'ammonium. Il se forme un précipité blanc. Si, dans ce dernier liquide, on fait barboter un peu d'hydrogène, il se forme aussitôt un précipité noir et le PH devient acide par formation d'acide sulfocyanhydrique.

- Si on verse un peu de poudre noire de PbO_2 dans de l'acide chlorhydrique, le liquide devient immédiatement jaune.

Sels d'étain :

- Dans une éprouvette, on verse une pointe de chlorure d'étain (II) puis, par-dessus, un peu d'eau. Il se forme un liquide un peu semblable à du lait. Enfin, on verse un peu d'un sel d'or. Aussitôt le liquide prend une couleur mauve qui, en fonction de la concentration des réactifs en présence, peut être parfois très foncée.

- Dans une solution acide de molybdate d'ammonium, ajouter un peu de chlorure stanneux. La couleur vire au bleu.

Sels de nickel :

- A une solution d'un sel de nickel comme par exemple du sulfate de nickel, on ajoute une solution de NaOH. Il se forme un beau précipité vert pomme. Si on y ajoute de l'eau de brome, il noircit complètement.
Si, au lieu d'eau de brome on ajoute de l'ammoniaque concentrée sur le précipité, ce dernier se dissout en donnant un liquide limpide d'une belle couleur bleue, semblable au bleu céleste que l'on obtient avec l'hydroxyde de cuivre lorsque ce dernier est dissout dans un excès d'ammoniaque.
Si, enfin, à la solution primitive du sel de nickel on a ajouté du chlorure d'ammonium puis du NaOH, on obtient directement le liquide limpide d'un beau bleu sans passer par la précipitation. Le précipité d'hydroxyde de nickel ne se dissout bien, en effet, que dans un acide ou un sel ammoniacal dans l'ammoniaque.

- Dans une solution de sulfate de nickel verte, on verse une solution aqueuse de silicate de sodium. On obtient un précipité d'un beau vert clair.

Sels d'aluminium et de magnésium :

- On prend trois béchers. Dans le premier, on verse une solution saturée d'alun de potasse ordinaire. Puis on y verse lentement et en agitant, de l'ammoniaque. Il se forme un précipité gélatineux d'alumine. On verse un tiers de ce précipité dans le second bécher et un autre tiers dans le troisième. Dans le second on ajoute, lentement, H_2SO_4. Le précipité disparaît. Dans le troisième, on ajoute de l'ammoniaque. Le précipité disparaît également, mais plus lentement. Cette expérience montre que l'alumine se combine indifféremment avec les acides et les bases.

- Dans un premier flacon on prépare une solution aqueuse d'acétate de plomb. Dans un autre, une solution aqueuse de sulfate d'aluminium. Ensuite, on mélange ces deux solutions. On obtient un précipité blanc de sulfate de plomb tandis que le liquide transparent contient de l'acétate d'aluminium. On porte à ébullition afin d'obtenir une décantation plus rapide. Après un refroidissement partiel, la décantation est totale. On recueille le liquide transparent et on y verse un peu d'ammoniaque. Le précipité d'alumine gélatineux se forme.

- Si on verse une solution de carbonate de potassium dans une solution de sulfate d'aluminium, on obtient aussitôt un précipité laiteux d'hydroxyde d'aluminium (alumine) parce que le carbonate d'aluminium est

instable et se transforme aussitôt en hydroxyde au contact de l'eau (la même chose a été dite plus haut au sujet du carbonate ferrique).

- Dans un cristallisoir (ou tout autre récipient en verre à fond plat comme une boîte de Pétri par exemple), on étale une fine couche d'oxyde de magnésium. On fait de même dans un second en utilisant, cette fois, de l'hydroxyde de magnésium. A l'aide d'un vaporisateur, on vaporise toute la surface de ces substances d'une solution concentrée de chlorure de calcium. Au bout de quelques heures, on observe que la poudre du premier flacon reste détrempée tandis que celle du second a durci et s'est prise en masse comme du plâtre. L'eau chaude la dissout cependant.

Sels de cobalt :

- L'oxyde de cobalt bivalent (CoO) ne semble pas réagir avec les trois principaux acides minéraux : chlorhydrique, nitrique et sulfurique. Néanmoins, si on en place dans un flacon avec du HCl concentré, au bout déjà de quelques dizaines de minutes on peut voir apparaître dans celui-ci une belle couleur bleue. Si le même oxyde est placé dans de l'eau régale, celle-ci se colore progressivement en vert.

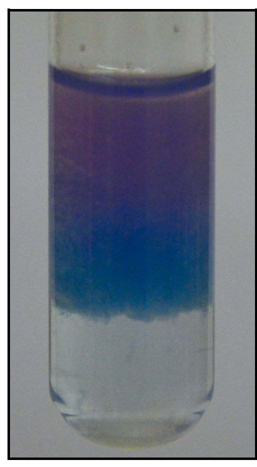
- Dans une solution rose de chlorure de Cobalt on verse HCl concentré. La solution bleuit. A la longue, elle tend à redevenir rose. Si on chauffe alors, elle bleuit à nouveau.
En partant d'une solution concentrée (rouge) de chlorure de cobalt, on obtient une couleur verte.
La solution de chlorure de cobalt dans HCl qui bleuit à la chaleur a parfois été appelée « le thermomètre chimique ». Elle se conserve pratiquement indéfiniment.

- Dissoudre du chlorure de Cobalt dans de l'acétone. Cela donne une solution bleue qui, à la longue, s'éclaircit. En chauffant alors au bain marie, elle retrouve sa couleur bleue du départ. C'est une autre forme de « thermomètre chimique ».

- On dissout un peu de chlorure de cobalt dans de l'eau. La solution devient rose. De même, on dissout un peu de ce même produit dans de l'alcool absolu. La solution devient bleue. Dans cette dernière solution, on ajoute, goutte à goutte, de l'eau jusqu'à l'obtention d'une couleur mauve pâle entre le bleu et le rose. On chauffe et le liquide redevient bleu. On refroidit et il redevient mauve. On peut faire cela un grand nombre de fois car en fonction de la température, l'eau quitte ou se réunit au sel qui devient en conséquence bleu ou rose.

- Une solution aqueuse de chlorure de Cobalt additionnée d'un peu de glycérine puis d'un peu d'une solution aqueuse de NaOH donne un liquide bleu. En revanche, la solution non additionnée de glycérine donne avec NaOH un précipité bleu qui verdit rapidement puis devient gris à l'air et, enfin, rose. Cette couleur rose se renforce par la chaleur. Si on verse un peu d'eau de brome sur ce précipité, il devient noir.

- Un peu de carbonate de cobalt bivalent est placé dans une éprouvette. Par-dessus, on verse un peu de HCl. Le liquide mousse et prend une belle couleur bleue. Parfois, il faut chauffer légèrement pour que cette réaction se produise. On ajoute de l'eau. Le liquide prend une couleur rose-magenta. On lui ajoute progressivement de l'ammoniaque. La couleur vire alors à une teinte variable entre le jaune melon et le rouge, selon les quantités et concentrations.


Illustration 105

- Une solution d'un sel de cobalt additionnée d'une solution de carbonate d'ammonium donne un précipité de couleur lilas devenant mauve en chauffant.

- Dans une éprouvette de taille moyenne on verse une solution assez concentrée de carbonate de potassium puis, par- dessus, sans trop remuer, on verse une solution aqueuse de chlorure de cobalt. On voit alors se former un précipité grumeleux dont la teinte n'est pas uniforme (voir illustration 105).

- Une solution d'un sel de cobalt additionnée d'une solution d'acide oxalique donne un précipité blanc-rose, très fin, qui se forme lentement.

- Une solution d'un sel de cobalt additionnée d'une solution d'un sulfures alcalins donne un précipité noir.

- Une solution d'un sel de cobalt additionnée d'une solution de ferrocyanure de

K donne un précipité vert-gris.

- Une solution d'un sel de cobalt additionnée d'une solution de ferricyanure de K donne un précipité rouge-brun.

- Une solution d'un sel de cobalt additionnée d'une solution d'un phosphate alcalin donne un précipité bleu foncé.

- Dans une solution d'un sel de cobalt à laquelle on a ajouté un peu de glycérine, on laisse tomber un peu d'hypobromite de sodium. On obtient un précipité vert caca d'oie.

- On prépare une solution de sulfocyanure d'ammonium dans l'alcool éthylique. On y ajoute alors très peu d'un sel de Cobalt. La coloration devient d'un beau bleu céleste suite à la formation de sulfocyanure de Cobalt anhydre. Si on ajoute un peu d'eau, le liquide s'éclaircit complètement.
On peut obtenir le même sulfocyanure en utilisant une solution aqueuse de sulfocyanure d'ammonium et une solution de chlorure de cobalt dans l'acétone.
Voici une troisième manière de procéder : à une solution aqueuse de chlorure de Co on ajoute un peu d'aniline puis une solution de sulfocyanure d'ammonium. On obtient une couleur bleu céleste qui passe dans le solvant.

- Dans une solution rose-rouge de chlorure de Co on verse peu à peu du sulfocyanure d'ammonium en cristaux. Le liquide se colore en bleu. On le sépare en deux parties. Dans la première on ajoute de l'eau. La couleur vire au rose. Dans la seconde on ajoute un mélange préalablement réalisé d'éther et d'alcool amylique par parts égales. On obtient ainsi une coloration bleue magnifique.

- Dans une solution rose de chlorure de cobalt on ajoute une solution aqueuse de sulfocyanure d'ammonium. On obtient un précipité qui passe lentement du brun au vert, voire au bleu.

- Dans une solution rose de chlorure de cobalt on ajoute un peu d'acide acétique puis du nitrite de sodium en cristaux. La solution devient progressivement rouge sang en moussant.

- Dans une solution de chlorure de cobalt rose, on ajoute une solution de bicarbonate de soude. La solution prend une couleur lilas.

- Dans une solution de chlorure de cobalt, on verse goutte à goutte une solution de NaOH. Il se forme un précipité bleu puis rose, voire verdâtre. Si on verse là-dessus quelques gouttes de H_2O_2, un abondant dégagement d'oxygène se produit et tout le liquide devient brun.

- Dans une solution de chlorure de cobalt, on ajoute peu à peu de l'ammoniaque diluée. Il se forme un précipité bleu. On ajoute ensuite de l'ammoniaque concentrée. Le précipité bleu se dissout dans un liquide de couleur jaune par formation de cobaltiamines.

- Dans une solution saturée de bicarbonate de soude, on ajoute lentement une solution rose-rouge de $CoCl_2$. Un précipité rosâtre apparaît. On ajoute alors H_2O_2 et la couleur passe au vert émeraude.

- Dans une solution rose de $CoCl_2$ on verse peu à peu une solution fraîche de cyanure de potassium. Un précipité rouge-brun apparaît puis se dissout en vert-noir dans un excès de cyanure. On chauffe. Peu à peu le liquide passe du noir au jaune olive par formation d'un complexe colbaltocyanurique.

- Dans une solution faible de chlorure de cobalt, on ajoute un peu d'acide tartrique ou citrique puis on verse de l'ammoniaque en excès. Un premier changement de couleur se produit. On verse ensuite une solution de ferricyanure de potassium. La couleur vire alors du jaune au rouge foncé, selon la concentration de départ. C'est une réaction très sensible permettant de détecter la présence de cobalt dans une solution saline.

- Dans une solution d'un sel de cobalt, on verse du nitrite de potassium acidulé d'un peu d'acide acétique et on chauffe très légèrement. Le liquide devient aussitôt jaune-orange et, si on continue à chauffer, des vapeurs rutilantes se dégagent.

- Dans une solution rose de chlorure de cobalt, on verse une solution aqueuse de silicate de sodium. On obtient un beau précipité de couleur lilas.

Sels de baryum, de cadmium et de bismuth :

- On place un bécher en PVC dans le couvercle d'une boîte de Petri d'un diamètre à peine plus grand que le bécher tout en versant quelques gouttes d'eau entre les deux. Ensuite, dans le bécher, on verse successivement, parts égales de chlorure d'ammonium et d'hydroxyde de baryum tous deux en poudre. Ces deux poudres sont alors mélangées à l'aide d'un tube en verre. Très vite, elles semblent s'humidifier puis se liquéfient. Si on plonge un thermomètre dans le bécher, on constate qu'il marque une température qui descend rapidement à -20° pour même atteindre près de -30° après une minute. L'eau placée entre le bécher et le couvercle de Pétri se solidifie et le couvercle adhère au bécher. Ne pas toucher les parties les plus froides du bécher car il y a risque de brûlure par le froid. Ce procédé, bien que coûteux, peut très bien être utilisé pour obtenir rapidement un grand froid.

- Dans une solution de chlorure de baryum, on verse une solution d'hydroxyde de potassium. On obtient un précipité blanc assez fin. Ce précipité est soluble dans beaucoup d'eau.
L'ammoniaque, utilisée en lieu et place de l'hydroxyde de potassium, ne donne pas de précipité.

- Si, sur une solution de chlorure de baryum, on verse une solution de chromate de potassium, on obtient un précipité jaune laiteux utilisé en peinture.

- Dans une solution de chlorure de baryum, une solution de carbonate d'ammonium ou une solution de phosphate de sodium provoquent toutes deux un précipité blanc.

- Une solution aqueuse d'acide oxalique ou d'un oxalate donne un précipité blanc dans une solution de chlorure de baryum. Ce précipité se dissout dans HCl. Si, ensuite, on ajoute de l'ammoniaque en suffisance, le précipité reparaît.

LE PSEUDO REACTIF « IDEAL » DES SULFATES

Les solutions de sulfates ainsi que l'acide sulfurique forment un précipité blanc très important dans une solution de chlorure de baryum. On dit souvent que cette réaction suffit à caractériser les ions sulfate. On voit bien, cependant, compte tenu des expériences qui précèdent, que cela ne suffit pas ou qu'il est nécessaire d'avoir une certaine habitude pour distinguer les uns des autres, par leur seul aspect, les précipités blancs de sulfate, phosphate, carbonate, oxalate et hydroxyde de baryum.

- On verse de l'eau de baryte dans deux grandes éprouvettes puis, dans chacune, une solution aqueuse de chromate de potassium. Il se forme un précipité jaune citron de chromate de baryum. Dans la première éprouvette, on ajoute un peu de HCl concentré et, dans la seconde, un peu de HNO_3 concentré. Dans chacune des deux éprouvettes, le précipité disparaît et donne place à un liquide d'un beau jaune foncé. Dans chacune des deux éprouvettes, on vide ensuite une solution d'ammoniaque. Le précipité jaune citron réapparaît des deux côtés.

- Dans une solution d'un sel de cadmium on ajoute une solution de sulfure de potassium ou d'un autre sulfure alcalin. Un précipité jaune citron se forme. Ce dernier se dissout dans H_2SO_4 chaud ou dans HCl en excès. Il devient rouge quand on le chauffe et redevient jaune en refroidissant.
Si, au départ, on fait barboter H_2S dans la solution de sel de cadmium, on obtient directement la variété d'un rouge cramoisi qui, chauffée, devient rouge brique.

- Une solution d'hydroxyde de sodium ou de potassium donne un précipité blanc dans une solution d'acétate de cadmium. Ce précipité n'est pas soluble dans un excès d'hydroxyde.
En revanche, l'ammoniaque diluée donne également un précipité blanc dans la solution d'acétate de cadmium ; mais il se dissout très rapidement dans un excès de réactif.

- Une solution de carbonate de potassium ou de sodium donne un précipité blanc dans une solution d'acétate de cadmium. Ce précipité est insoluble dans un excès de carbonate.

- Une solution de phosphate de sodium donne un précipité blanc dans une solution d'acétate de cadmium.

- Mélangée à une solution d'acétate de cadmium, une solution de ferrocyanure de potassium y donne un précipité blanc-jaunâtre tandis qu'une solution de ferricyanure de potassium y donne un précipité jaune sale.

- Dans une solution de nitrate de bismuth, verser une solution de chromate ou de bichromate de potassium. On obtient un précipité jaune qui se dissout dans HNO_3 en un liquide d'une belle couleur orangée.

- Dans une solution de nitrate de bismuth, on verse lentement une solution de NaOH. Il se forme un précipité blanc. Si on chauffe celui-ci, il devient jaune, $Bi(OH)_3$ se transformant en BiO(OH).

- Le sulfure d'ammonium en solution réagit avec une solution de nitrate de bismuth pour former un précipité noir de sulfure Bi_2S_3

- L'iodure de potassium en solution réagit avec une solution de nitrate de bismuth pour former un iodure BiI_3 dont la couleur peut varier de l'orange au noir en passant par le brun en fonction des concentrations des deux réactifs.

- Une solution de nitrate de bismuth versée dans une solution de ferrocyanure de potassium donne un précipité blanc.

- Si on verse une solution d'acide tannique dans une solution de nitrate de bismuth, on obtient un précipité jaune.

Sels de lithium, de strontium et de cérium :

- Si, dans une éprouvette, on place un peu de carbonate de lithium puis qu'on verse de l'eau par-dessus, on peut constater que ce carbonate ne se dissout pas. Si, ensuite, on verse très peu d'acide sulfurique, il y a effervescence et transformation en sulfate, ce qui donne alors un liquide incolore.
La même chose se produit avec HCl ou HNO_3. C'est le mode habituel de préparation de certains sels de lithium.

- On prépare une solution relativement concentrée de chlorure de lithium en dissolvant, petit à petit, du carbonate de lithium dans HCl concentré dilué dans son volume d'eau. On stoppe quand le carbonate cesse de réagir et on laisse décanter. On verse un peu de cette solution dans quatre éprouvettes puis on dilue deux d'entre elles dans plus ou moins le double de leur volume d'eau. On vide ensuite un peu d'une solution aqueuse de phosphate de potassium dans deux des éprouvettes contenant le sel sous deux concentrations différentes et on verse dans les deux autres éprouvettes un peu d'une solution aqueuse de carbonate de potassium. Avec les solutions concentrées de chlorure de lithium il peut se produire immédiatement un précipité blanc. Là où se précipité ne se forme pas, il suffit de chauffer jusqu'à ébullition ou même avant pour que se produise un louche blanc. Ce sont là deux réactifs des sels de lithium. L'expérience doit être réalisée avec un chlorure ou un sulfate parce que ces sels se dissolvent bien mieux dans l'eau que le carbonate et permettent donc d'obtenir des solutions plus concentrées.

- Dans une solution diluée de chlorure de lithium, on fait couler quelques gouttes d'une solution aqueuse de nitrate d'argent. Il se forme le précipité habituel changeant de couleur à la lumière que l'on obtient avec les chlorure.

- Le carbonate de strontium est peu soluble dans l'eau, mais il réagit très bien avec HCl pour former une solution neutre de chlorure de strontium $SrCl_2$.

- Du chlorure de strontium ou du nitrate de strontium est mis dans une coupelle avec un peu d'alcool éthylique. On enflamme ce dernier. Il brûle, dans les deux cas, avec un pourtour de flamme nettement visible et rougeoyant. Les sels de strontium sont employés dans les feux d'artifices colorés.

- On prépare une solution aqueuse de sulfate de cérium en acidulant légèrement l'eau, par H_2SO_4, avant d'y incorporer petit à petit le sel. On obtient ainsi, à froid, un beau liquide jaune. On en verse deux ou trois centimètres dans une série de six éprouvettes. Dans la première, on ajoute quelques gouttes d'une solution de NaOH et dans la seconde quelques gouttes d'une solution faible d'ammoniaque. Dans les deux cas on obtient un précipité floconneux blanc tandis que la couleur jaune disparaît. Dans la troisième

éprouvette, on verse quelques gouttes d'une solution de sulfocyanure de sodium. Le liquide devient incolore, mais sans plus. Dans la quatrième on ajoute quelques gouttes d'une solution de carbonate de potassium. En agitant, un précipité floconneux blanc jaunâtre se forme progressivement. Dans l'avant-dernière éprouvette on verse quelques gouttes d'une solution de sulfure de sodium Na_2S. Un précipité blanc assez épais se forme d'abord puis, par agitation il devient floconneux et jaunâtre. Dans la dernière éprouvette, on verse de l'eau phéniquée. Le liquide reste limpide mais se colore progressivement en brun. REMARQUE : on peut également préparer la solution jaune aqueuse de sulfate de cérium sans ajouter de l'acide sulfurique, mais en chauffant un peu. Pas trop cependant parce qu'à partir d'une certaine température la solubilité de ce sel dans l'eau diminue.

Sels de mercure (mercureux $^{+}$ / mercuriques $^{++}$) :

- Préparer une solution de nitrate de Hg puis y ajouter une solution de NaCl. On obtient ainsi un précipité blanc de chlorure mercureux auquel on a donné le nom de calomel. Mélanger ensuite ce calomel dans une solution faible de KI. On obtient alors un iodure mercureux vert. Il faut employer une solution faible de KI parce que si celui-ci est en excès, c'est du mercure qui précipite.

- On prépare une solution de Chlorure de Hg (II) (8 parts) et une autre d' iodure de K (10 parts). En les mélangeant, on obtient un précipité rouge d'iodure mercurique, lequel est soluble dans l'éther, le benzène et l'alcool. Il devient jaune s'il est chauffé.

- On verse une solution de HI dans une solution de chlorure de mercure (II). On obtient ainsi un précipité orange-rouge d'iodure.

- Dissoudre 10 gr de chlorure mercurique dans 200 ml H_2O. On verse cette solution dans une solution aqueuse de KOH à l'alcool (60 gr de potasse alcoolique par litre d'eau). Il se forme un précipité jaune qu'on lave jusqu'à ce que les eaux ne précipitent plus le nitrate d'argent. On obtient ainsi de l'oxyde jaune de mercure. Ce dernier disparaît à froid dans l'acide oxalique en formant un oxalate mercurique. Même chose dans l'acide acétique où il forme un acétate. Mis en contact avec une solution aqueuse d'un sel ferreux il y provoque un précipité vert puis noir.

- Dans une solution de chlorure mercurique, on verse un peu de chlorure d'étain. Il se forme un précipité blanc jaunâtre puis noir de Hg.

- Dans une solution aqueuse de chlorure de mercure (II) on verse une solution aqueuse de sulfocyanure de potassium. Il y a formation d'un précipité blanc-jaune.

- Sur une feuille de cuivre, déposer une goutte de chlorure de mercure. A cet endroit se forme une tache d'amalgame qui disparaît sitôt qu'on chauffe la feuille métallique.

- On prépare une solution aqueuse de chlorure de Hg (II). On sépare en deux parties. On fait réagir la première sur KOH en solution. On obtient ainsi un précipité jaune HgO relativement identique à l'oxyde rouge de mercure. Si on le sèche puis qu'on le chauffe, l'oxygène se libère et il reste le Hg. Dans la seconde partie de la solution de départ, on fait barboter H_2S. D'abord du soufre rend le liquide laiteux, puis il apparaît du soufre bien jaune et, enfin, du sulfure noir de Hg. Si on chauffe ce dernier, il devient rouge puis S se dégage et Hg reste.

- Dans une solution de chlorure mercurique, on verse NH_4OH. Il se forme un précipité blanc de chloramidure de Hg (qui explose au contact de Cl_2 !). Si on fait chauffer ce précipité dans une solution en excès de NaOH, il se forme de l'oxyde mercurique jaune et du NH_3.

- Le nitrate mercurique en solution nitrique se colore en blanc/jaune dans une solution de phénol.

- Dans une éprouvette, on place deux gouttes de mercure et un peu de poudre d'aluminium. On agite le tout puis on verse, par-dessus, une solution de chlorure de mercure (II). Si rien ne se passe, ajouter un peu d'eau. De l'hydrogène va se dégager.

- Dans une éprouvette de 4 cm de diamètre à peu près, on verse une hauteur de 3 à 4 cm d'acide formique. Par-dessus, on verse ensuite plus ou moins 2 ml d'une solution assez concentrée de nitrate mercurique dans l'eau acidulée par HNO_3. Rien ne se passe au début. Il faut plusieurs minutes pour

qu’apparaisse une légère vapeur rouge dans le tube puis que le liquide se mette à mousser en émettant davantage de vapeurs rutilantes. Alors que le liquide reste clair en bas, il devient peu à peu grisâtre en haut, là où la réaction semble la plus forte. Ensuite, tandis que la teinte grise gagne toute la hauteur du liquide et que les vapeurs rutilantes ont tendance à diminuer, un globule de mercure apparaît tout en bas de l’éprouvette. Enfin, le liquide s’éclaircit et il ne reste que le globule de mercure. Cette expérience, qui fait apparaître au final un globule de mercure là où il n’y avait, au départ, qu’un liquide transparent, est particulièrement démonstrative d’un point de vue pédagogique.

- Dans une solution aqueuse de chlorure de mercure, on verse une solution aqueuse de silicate de sodium . On obtient ainsi un précipité blanc jaunâtre.

- Dans une éprouvette, on place un peu de chlorure de mercure (II) et de sucre. On arrose avec un peu d’eau et on y laisse tomber une boule faite à l’aide de papier d’aluminium. Au bout de peu de temps, le liquide devient grisâtre puis la réaction s’emballe. Au final on recueille une petite goutte de mercure.

Sels d’argent et d’or :

- Avec HCl, HBr, HI et une solution aqueuse d’acide oxalique, préparer quatre précipités en les faisant réagir sur une solution aqueuse de $AgNO_3$. Ces précipités se dissolvent tous dans NH_4OH concentré.

- On prépare un précipité de chlorure d’argent en mélangeant, par exemple, une solution de nitrate d’argent avec une solution de chlorure de sodium. Aussitôt le précipité blanc formé, on verse par-dessus une solution d’hyposulfite de sodium. Le précipité disparaît immédiatement. Même disparition du précipité si on utilise une solution de cyanure de sodium.

- Mélanger une solution de KI avec une solution de nitrate d'argent. Un précipité d’iodure d'argent jaune laiteux se forme.

- Dans une solution de bichromate ou chromate de K on verse une solution de $AgNO_3$. On obtient ainsi un précipité rouge brique qui se dissout dans NH_4OH.

- Dans un erlenmeyer, on met de l’acide phosphorique dilué et quelques gouttes de phénolphtaléine. On y fait ensuite couler, en agitant, de l’ammoniaque diluée. Lorsque le liquide rosit, on rajoute très peu d’acide afin que le liquide redevienne transparent puis on en prend une petite quantité et on y ajoute une solution de $AgNO_3$. On obtient ainsi un précipité jaune de phosphate triargentique.

- Dans une solution de nitrate d’argent, verser une solution de HCl puis, tout de suite après, un morceau de zinc. Le précipité blanc de chlorure d’argent disparaît bientôt au contact de l’hydrogène naissant et l’on retrouve ensuite de l’argent sous forme de poudre noire.

- Dans une solution de nitrate d’argent on verse lentement une solution de sulfocyanure alcalin. Un précipité blanc se forme mais se dissout dans un excès de sulfocyanure.

- Dans une solution aqueuse de nitrate d’argent, on verse, goutte à goutte, une solution aqueuse de cyanure de sodium. Il se forme un précipité blanc qui, après s’être densifié, se dilue peu à peu dans un excès de réactif. La réaction est sensible (elle ne nécessite que de faibles quantités de sels) et « magique » d’un point de vue pédagogique si on l’exécute par exemple en s’aidant d’un agitateur magnétique mélangeant lentement le liquide.

- Dans une éprouvette contenant de l’eau et de l’arséniate de fer (peu soluble) on verse du nitrate d’argent. Progressivement, l’arséniate au fond de l’éprouvette prend une couleur rouge brique. Le phénomène est accéléré en chauffant.

- Dans une solution aqueuse de nitrate d’argent, on verse une solution aqueuse de carbonate de potassium. On obtient un précipité blanc de carbonate d’argent. On dilue ensuite avec une bonne quantité d’eau et on chauffe assez longuement. Peu à peu, il se forme un hydroxyde d’argent et de l’acide carbonique, le premier se transformant rapidement en oxyde d’argent brun (voir ci-dessous) et le second en eau et gaz carbonique.

- Dans une solution de nitrate d’argent, on verse une solution d’hydroxyde de sodium. Il se forme un

précipité brun d'oxyde d'argent Ag_2O et non d'hydroxyde, ce dernier étant instable et se transformant rapidement en oxyde.
La même expérience peut être ensuite conduite, avec un résultat semblable, en faisant réagir du chlorure de mercure (II) avec de l'hydroxyde de sodium.

- Dans une solution aqueuse de nitrate d'argent on verse une solution aqueuse de sulfite de sodium. Un précipité blanc se forme. Il est soluble dans un excès de solution de sulfite et se colore progressivement en brun en pleine lumière.

- Dans une solution aqueuse de nitrate d'argent, on fait tomber une petite pointe de lancette de chlorure d'étain II et on agite. Aussitôt un précipité floconneux mauve se forme.

- Si, par l'un ou l'autre moyen, on a obtenu une solution aqueuse de chlorure d'or (III) dont on craint qu'elle soit mélangé à d'autres chlorures, on peut ajouter à cette solution aqueuse de l'éther puis agiter fortement. Le chlorure d'or (III) se dissolvant mieux encore dans l'éther que dans l'eau, gagnera celui-ci et il suffira alors de décanter puis de laisser évaporer rapidement pour obtenir les cristaux du sel.

- Dans une solution de chlorure d'or (ou acide chloroaurique) on verse une solution de bromure alcalin ou d'acide bromhydrique. Le liquide passe du jaune à l'orange puis au rouge foncé à mesure qu'on ajoute du réactif.

- Dans une solution aqueuse chlorhydrique de chlorure d'or, on verse une solution aqueuse de nitrite de sodium. Progressivement, la couleur passe du jaune au vert-bleuté par suite de l'apparition d'un fin précipité sombre d'or qui finit par se déposer.

- Dans de l'eau acidulée par HCl on fait dissoudre une petite pointe de chlorure stanneux. On y verse ensuite quelques gouttes d'une solution de chlorure d'or. Il se produit rapidement une teinte mauve résultant d'un très fin précipité qui fini par se déposer.

Sels de manganèse, manganates et permanganate de potassium :

- Dans une solution aqueuse de chlorure de manganèse additionnée de glycérine, on ajoute un peu d'hypobromite de sodium. On obtient un précipité brun. Si l'on n'avait pas ajouté de glycérine, on aurait obtenu un précipité noirâtre d'acide métamanganeux. En chauffant ce dernier, sa couleur tend de plus en plus vers le brun puis le rouge (formation de permanganate), surtout si on y a ajouté, avant de chauffer, un peu se sulfate de cuivre.

- Quand on verse de l'acide bromhydrique sur du dioxyde de manganèse, on entend un bruit bref puis la réaction se poursuit très lentement. On peut l'accélérer en chauffant modestement. Le liquide, une fois décanté, prend une couleur vert-jaunâtre.

- Dans une solution de chlorure de manganèse, on verse un peu de NaOH. Il se forme un précipité insoluble dans un excès de soude. Ce précipité brunit à l'air. On peut accélérer cette oxydation par de l'eau de brome. Dans ce cas, de gélatineux qu'il était, le précipité devient noir et poudreux. Il s'est formé du dioxyde de manganèse.
Idem avec de l'eau de chlore au lieu d'eau de brome.
Cette réaction fut jadis utilisée pour teindre le coton en brun. Voici comment le vérifier... On prend un morceau de coton bien blanc qu'on détrempe dans une solution de chlorure de manganèse. De là, on le retire à l'aide d'une fine pince et on le plonge aussitôt dans une solution d'hydroxyde de sodium. On l'en retire après deux ou trois secondes et on le rince. Cela fait, il n'y a plus qu'à le laisser sécher.

- Dans une solution de chlorure de manganèse, on verse un peu d'ammoniaque. Il se forme un précipité blanc pouvant tirer sur le jaunâtre. Si, au préalable, on ajoute du chlorure d'ammonium, aucun précipité n'apparaît.

- Dans une solution de chlorure de manganèse, on verse du sulfure d'ammonium. Un précipité de couleur saumon apparaît. Si on ajoute un excès de sulfure d'ammonium et un peu d'ammoniaque et qu'on chauffe, le précipité devient progressivement vert.

- Dans une solution de chlorure de manganèse, on verse une solution de ferrocyanure de K. On obtient

un précipité blanc.

- Dans une solution de chlorure de manganèse, on verse un peu d'hypochlorite de sodium. On obtient aussitôt un précipité brun de bioxyde de manganèse.

- Un peu de carbonate de manganèse est mis en contact avec HCl. Le liquide mousse puis, dilué dans l'eau, donne un liquide transparent rosâtre.

- Dans une solution aqueuse de sulfate de manganèse, on verse une solution aqueuse de silicate de sodium. Il y a formation d'un précipité blanc.

- On prend un flacon bien propre dans lequel on verse une solution aqueuse de chromate de potassium puis, par-dessus, une solution aqueuse de sulfate de manganèse. Très vite la solution vire au brun très foncé puis, lentement, une couche de chromate basique de manganèse s'accroche aux parois en verre du flacon. Si les solutions sont trop diluées, la solution vire au brun clair et il ne se produit qu'un faible dépôt tombant au fond du vase.

LE CAMELEON MINERAL

En raison de la facilité avec laquelle l'ion permanganate rose-mauve-violet (selon la concentration du sel dans sa solution) se transforme en ion manganate vert, le permanganate de potassium a été surnommé jadis « caméléon minéral ».

- Dans une solution de permanganate de potassium assez faible, on verse deux ou trois gouttes de solution NaOH puis de l'alcool éthylique. Aussitôt, la couleur verte de l'ion manganate apparaît.

- Si, dans une solution aqueuse de permanganate on ajoute KOH ou NaOH ainsi qu'un peu de papier filtre (voire même de gros flocons de poussière) et qu'on agite vigoureusement, la solution devient progressivement verte à froid. Sans papier filtre ou poussière, il faut chauffer le mélange pour qu'il verdisse par formation de l'ion manganate.

- On prépare une solution rose de permanganate additionnée d'un peu de NaOH. On verse par-dessus du cyclohexane et on agite fortement, de préférence sur un appareil secoueur. La solution devient rapidement verte par formation de manganate.

- A une solution de permanganate rendue alcaline par addition d'un peu de NaOH, on ajoute une solution d'hyposulfite de sodium. Aussitôt le liquide devient vert. Si la solution de permanganate est faible et laissée neutre, l'ajout d'hyposulfite la rend brune.

- Dans 250 ml d'eau, on dissout 3 gr de NaOH et 4,5 gr de sucre. On place le flacon contenant cette solution sur un agitateur magnétique et on verse au centre une solution mauve de permanganate de potassium. Très vite la couleur mauve passe au bleu, puis au vert émeraude, puis au vert tendre, et vire enfin vers un jaune de Naples (Illustration 105).



Illustration 105

- Une solution de permanganate de potassium se décolore immédiatement quand on y verse une solution de sulfate ferreux.
Cette expérience, très simple, peut être rendue plus complexe en préparant soi-même le sulfate de fer au départ d'oxalate de fer. A cette fin, on fait bouillir une solution d'hydroxyde de sodium et on y verse de l'oxalate de fer en poudre. Il se forme ainsi un précipité blanc verdâtre d'hydroxyde de fer (II). On laisse rapidement reposer et on verse un maximum de liquide surnageant. On ajoute de l'eau bouillie, on laisse à nouveau reposer et on élimine autant que possible de cette eau, ce qui permet de laver plus ou moins correctement le précipité. On transforme ensuite ce précipité en une solution de sulfate de fer en versant goutte à goutte du H_2SO_4 jusqu'à ce que le liquide devienne limpide. Attention : chaque goutte provoque une vive réaction avec éclaboussures. Travailler donc de préférence dans un flacon à parois élevées et col étroit, genre éprouvette ou erlenmeyer. Verser enfin une solution de permanganate de potassium. Elle perdra aussitôt sa couleur.

- On prend cinq éprouvettes qu'on dispose les unes à côté des autres. Dans la première éprouvettes, on ne met rien. Dans la seconde, on verse une goutte de H_2SO_4. Dans la troisième on verse quelques gouttes d'une solution de NaOH, dans la quatrième quelques gouttes d'une solution de KOH et dans la dernière quelques gouttes de NH_4OH peu concentrée. On prépare ensuite une solution aqueuse pas trop concentrée de sulfite de sodium. Enfin, on prépare une solution mauve pas trop opaque de permanganate de potassium. On verse alors la solution de permanganate dans chacune des éprouvettes, sur une hauteur de plus ou moins 4 centimètres. Enfin, on verse un peu de la solution de sulfite dans chacune des éprouvettes. Dans la première, le liquide passe aussitôt du mauve au jaune terre de sienne tout en restant, en apparence, bien limpide. On pourra cependant constater, par la suite, qu'il s'y formera progressivement de petits grains de couleur rouge brique qui finiront par se déposer. Le liquide de la seconde éprouvette se décolore très vite et reste, ensuite, tel quel. Le liquide de la troisième éprouvette passe immédiatement au vert, puis au bleu, puis au jaune, à mesure qu'on y verse la solution de sulfite. Si le liquide reste transparent dans un premier temps, il se trouble ensuite plus ou moins fortement puis laisse déposer un précipité rougeâtre. La même chose se passe dans les deux autres éprouvettes, mais toutefois avec des différences subtiles. Dans la première de celles-ci, il se forme un précipité de MnO_2. Dans la seconde, il se forme des sulfates incolores. Dans les trois précédentes éprouvette, la réaction est beaucoup plus complexe et, donc, variable selon les concentrations et le temps. Il se forme en effet d'abord un sel de manganèse de type Na_2MnO_4 qui réagit avec l'eau pour reformer de l'hydroxyde et un permanganate, d'où formation au final de MnO_2.

- Dans une solution alcaline de permanganate on ajoute une goutte de glycérine et on agite. Le liquide passe du mauve au vert puis au rouge. Si on y ajoute alors une solution de $CaCl_2$ un précipité blanc d'oxalate de calcium se forme. Compte tenu de la couleur du liquide, ce précipité peut paraître rose avant qu'il soit déposé.

- Dans une grande éprouvette, on fait une solution faiblement concentrée de $KMnO_4$ puis on y verse une pincée de perborate de sodium. Il y a dégagement d'O_2 et formation d'un précipité de MnO_2. (Se reporter au chapitre de la préparation de l'oxygène au laboratoire).

- On prépare une solution de permanganate de potassium pas trop concentrée, mais assez pour ne plus être transparente. On remplit à moitié d'eau un autre flacon et on y verse de l'hydrosulfite de sodium qu'on fait dissoudre en agitant. Cela fait, on verse progressivement la solution de permanganate dans ce dernier flacon, tout en agitant. D'abord elle se décolore, puis, peu à peu, il se forme un précipité floconneux brun-noir qui augmente alors en quantité et densité. On laisse reposer. Ce précipité tombe dans le fond du flacon. C'est du dioxyde de manganèse.

- Dans un bécher placé sur agitateur magnétique on verse une solution de permanganate de potassium puis un peu d'acide citrique. Progressivement, il y a décoloration.

- Dans une solution de Na_2CO_3, ajouter quelques gouttes d'acide formique pour obtenir un formiate alcalin. Agiter un peu. Il y a dégagement de gaz. Y faire ensuite couler goutte à goutte une solution faible de $KMnO_4$. Il y a d'abord décoloration du permanganate puis, peu à peu, la solution jaunit et, enfin, brunit. Verser ensuite plus rapidement la solution de permanganate jusqu'à ce que le liquide devienne très brun et laisser reposer ou centrifuger pour constater le dépôt noir.

- Dans de l'acide formique, ajouter un peu de H_2SO_4 puis y laisser couler goutte à goutte du permanganate de potassium . Après décoloration, la solution rosit à nouveau et le permanganate n'est plus modifié.

- On prépare deux solutions de permanganate. A l'une on ajoute un peu de H_2SO_4 et à l'autre un peu de NaOH. On y fait couler de l'acide formique. Les deux colorations obtenues sont nettement différentes.

- Une solution de permanganate acidulée par H_2SO_4 se décolore par addition d'une solution de nitrite de sodium.

- Dans une éprouvette, on prépare une solution aqueuse de permanganate de potassium pas trop foncée puis on y laisse tomber une pointe de lancette de chlorure d'étain II. On agite. Aussitôt il y a décoloration.

- Une solution de permanganate acidulée par un peu de H_2SO_4 se décolore immédiatement par l'acide sulfureux en solution comme par SO_2 gazeux (expérience du vin changé en eau décrite précédemment).

- On mélange une solution de permanganate de K avec une solution d'anhydride arsénieux. Une décoloration lente se produit. Plus rapide si le permanganate a été préalablement acidulé par H_2SO_4.

- Dans un ballon on place une solution aqueuse de permanganate de potassium telle qu'on ne puisse voir au travers. On l'acidifie ensuite assez fortement avec H_2SO_4 concentré. Enfin, on verse dans ce mélange de l'acide lactique. Une mousse apparaît et le mélange s'échauffe. De violet, le liquide passe au brun puis au jaune puis à l'incolore tandis qu'une odeur piquante, très semblable à celle du formol, se fait sentir. Il s'est entre autres choses formé de l'acétaldéhyde ou éthanal. La réaction s'accélère si on chauffe légèrement. Elle fonctionne également, mais moins intensément, si on n'acidifie pas le permanganate au départ puisque l'acide lactique sert lui-même d'acidifiant.

- Dans un ballon, on place de l'acide oxalique en poudre et, par-dessus, du permanganate de potassium en poudre également. On agite rapidement pour les mélanger grossièrement. Parfois, lorsque l'acide oxalique est humide et que le mélange a été suffisamment vigoureux, la réaction s'amorce d'elle-même. Sinon, une goutte d'eau doit être ajoutée. Lorsque la réaction s'amorce, elle est relativement violente et nettement exothermique mais pas du tout dangereuse. Beaucoup de vapeur d'eau et de gaz carbonique se dégagent, le gaz pouvant être identifié aisément par barbotage dans de l'eau de chaux ou de baryte (illustration 106). Si on rajoute de l'eau, la réaction recommence. Au final et après refroidissement, on trouve que du dioxyde de manganèse a tapissé les parois du flacon. On l'enlève aisément avec un peu d'eau oxygénée.


Illustration 106

La même expérience peut être réalisée d'une manière un peu différente en réduisant séparément en poudre le permanganate et l'acide puis en les plaçant, bien mélangés, sous la forme d'un ruban posé sur une pierre réfractaire ou un plat en porcelaine. Une goutte d'eau déposée à l'extrémité du ruban déclenche habituellement une réaction qui se propage de proche en proche avec sifflement et production de gaz.
La même réaction en milieu aqueux est bien différente. En effet, si on verse une solution d'acide oxalique dans une solution de permanganate de potassium, une lente décoloration se produit, accélérée uniquement si on chauffe légèrement.

- On prépare un mélange moitié/moitié de H_2SO_4 avec une solution concentrée d'acide oxalique. On le fait couler goutte à goutte (d'une burette à robinet) dans une solution de permanganate de K acidifiée et placée dans un haut vase posé sur agitateur magnétique tournant sans arrêt. Il se forme peu à peu du sulfate de manganèse incolore, la solution passant du violet au brun puis au jaune puis au transparent. Le changement peut néanmoins être brutal, en fonction des concentrations.

- Une solution de permanganate un peu plus concentrée que d'habitude et acidulée par H_2SO_4 est versée dans un grand ballon placé sur un agitateur magnétique. Le ballon est relié d'une part à un entonnoir par où on fait s'écouler lentement de l'eau phéniquée bien concentrée et, d'autre part, par un tube de dégagement, à un flacon laveur où on a placé de l'eau de chaux. Dans le ballon, le permanganate se décolore peu à peu tandis qu'il se forme de l'acide formique et de l'acide oxalique (reconnaissable au précipité qu'il forme avec une solution de $CaCl_2$). Quant à l'eau de chaux, elle se trouble.

- On prépare une solution de permanganate acidulée par deux gouttes de H_2SO_4 et on la fait couler lentement dans une solution d'acide ascorbique (vitamine C). La solution de permanganate se décolore complètement.

Sels de chrome, chromates et dichromates :

SUBSTANCES CANCERIGENES

Les sels de chrome sont désormais réputés fortement cancérigènes et, pour cette raison, leur circulation (comme celle d'autres substances présentant les mêmes dangers) est désormais restreinte. Il est fortement conseillé d'enfiler des gants de latex pour travailler avec eux car l'empoisonnement se fait par la peau. Le moment paraît bien choisi pour rappeler une fois de plus que la chimie n'est pas une science sans dangers et qu'il convient de la pratiquer en respectant toute une série de règles de sécurité. Il faut être tout aussi prudent pour transvaser certaines poudres fines que lorsqu'on travaille avec des gaz qu'il faut à tout prix éviter de respirer.

- Dans une solution d'anhydride chromique jaune (qui contient en réalité un mélange d'acide chromique H_2CrO_4 et bichromique $H_2Cr_2O_7$), on verse peu à peu H_2SO_4. A chaque goutte qui tombe, la solution rougit car il y a rupture d'équilibre et de plus en plus d'acide bichromique se forme.

- Dans une solution d'anhydride chromique orange, on verse une solution aqueuse de carbonate de sodium ou de potassium. Il se dégage du CO_2 et le liquide vire au jaune (ion chromate).

- Dans une solution aqueuse d'anhydride chromique à laquelle on a ajouté un peu de HCl, on verse une solution de nitrite de potassium ou sodium. Aussitôt la solution vire au vert par formation d'un chromate.

- Dans une solution orange d'anhydride chromique, on verse une solution aqueuse d'un sulfure ou d'un polysulfure alcalin. Il se forme un précipité jaune-vert sale ou jaune.

- Dans une solution aqueuse orange d'anhydride chromique, on verse H_2O_2. Aussitôt, le liquide prend une teinte très foncée brun-noir et mousse beaucoup. Quand la réaction s'est calmée, on ajoute une solution d'ammoniaque et on chauffe, au besoin en rajoutant un peu de H_2O_2. Le liquide devient jaune citron, signe de l'apparition de l'ion chromate.
L'expérience peut être réalisée autrement. En effet, on peut ajouter l'ammoniaque directement dans la solution de départ d'anhydride chromique. Celle-ci devient alors immédiatement jaune citron. Si, ensuite, on ajoute H_2O_2, le liquide vire au rouge brun transparent. Si on fait chauffer ce liquide, il y a un fort dégagement d'oxygène et la totalité du liquide redevient jaune citron

- Sur de l'anhydride chromique CrO_3, on verse de l'acide chlorhydrique concentré en excès. La réaction est lente et on perçoit une odeur de chlore. Si, au début, le liquide est brun-rouge, au final il est vert foncé ou vert émeraude si dilué dans l'eau. C'est une solution chlorhydrique de chlorure de chrome.

- On dissout de l'anhydride chromique dans de l'acide chlorhydrique et, sans attendre, on y laisse tomber, goutte à goutte, de l'acide sulfurique. Du chlorure de chromyle, très toxique, se dégage sous forme de vapeurs rouges (se reporter au chapitre 15.7 pour plus d'informations sur cette substance).

.- Dans un creuset de porcelaine, on place un peu d'anhydride chromique en poudre. On laisse tomber dessus quelques gouttes de benzène. Progressivement l'anhydride noircit.

- On place un peu d'oxyde de chrome vert dans quatre éprouvettes. Puis on le fait réagir avec HCl, HNO_3, et H_2SO_4 ainsi que de l'eau régale. Après 24h et davantage encore, le liquide, dans l'éprouvette où l'on a placé HCl devient jaune. Après réaction et repos de l'eau régale, celle-ci apparaît jaune rougeâtre. Rien ne se passe dans les deux autres éprouvettes.

- On prépare, sans précautions particulières, une solution aqueuse de sulfate de chrome vert. Progressivement, au fil des jours, celle-ci changera de couleur pour devenir bleue.

- Dans une solution bleutée de sulfate de chrome, on verse de l'ammoniaque. Il se forme un léger précipité verdâtre qui, peu à peu, vire au bleu-gris. Si on a mis assez d'ammoniaque, par transparence, ce précipité se voit rose. La réaction est plus évidente si l'on chauffe au préalable la solution de sel chromique. Même expérience avec une solution verte de chlorure de chrome.

- Dans une solution aqueuse bleutée de sulfate de chrome (III), on verse une solution aqueuse de silicate de sodium. On obtient un précipité gris vert.

- Dans une solution verte de sulfate de chrome (III), on verse un peu d'eau oxygénée. Lentement, la solution tourne au jaune sale.

- Dans une solution de sulfate ou de chlorure de chrome (III), on verse une solution de sulfure d'ammonium. Il se forme un hydroxyde de chrome car le sulfure, en présence d'eau, est instable.

- On prépare huit éprouvettes. Dans les quatre premières, on verse une solution verte de sulfate de chrome (III). Dans les quatre autres, on verse une solution mauve-bleue de sulfate de chrome (III). Ensuite, on fait réagir l'un et l'autre groupe avec une solution de carbonate de potassium, une solution de sulfure d'ammonium, une solution d'hydroxyde de sodium et de l'ammoniaque diluée. Les réactions dans les tubes contenant le sulfate vert de chrome en solution sont relativement faibles, sauf avec le sulfure d'ammonium. En revanche, dans les tubes contenant la solution du sel violet, les réactions sont à chaque fois rapides et bien visibles et se marquent par des changement importants de couleur ou des formations de précipités.

- Si, dans une solution légèrement alcaline de chromate de potassium on verse une solution d'acétate de plomb, on obtient un précipité jaune orange de chromate basique de plomb différent du précipité jaune de chromate de plomb. Si, ensuite, on ajoute à nouveau progressivement de la solution de NaOH, tout le précipité disparaît et le liquide devient jaune canari.

- Dans une solution nitrique de nitrate mercurique, une solution de chromate de potassium donne un précipité rouge corail tandis qu'une solution de bichromate donne un précipité plutôt coquelicot. Si on ajoute HCl au précipité rouge, ce dernier prend la teinte coquelicot.

- Dans une série d'éprouvettes, on verse respectivement les solutions aqueuses suivantes : sulfate ferreux, chlorure ferrique, sulfate de zinc, chlorure de cobalt (II), sulfate de cuivre (II), sulfate de nickel et chlorure de manganèse (II). Ensuite, sans trop remuer, on verse dans chacune de ces éprouvettes un peu d'une solution aqueuse de chromate de potassium. Selon les cas, on obtient alors des solutions colorées limpides ou des précipités colorés d'apparences diverses (illustration 107).

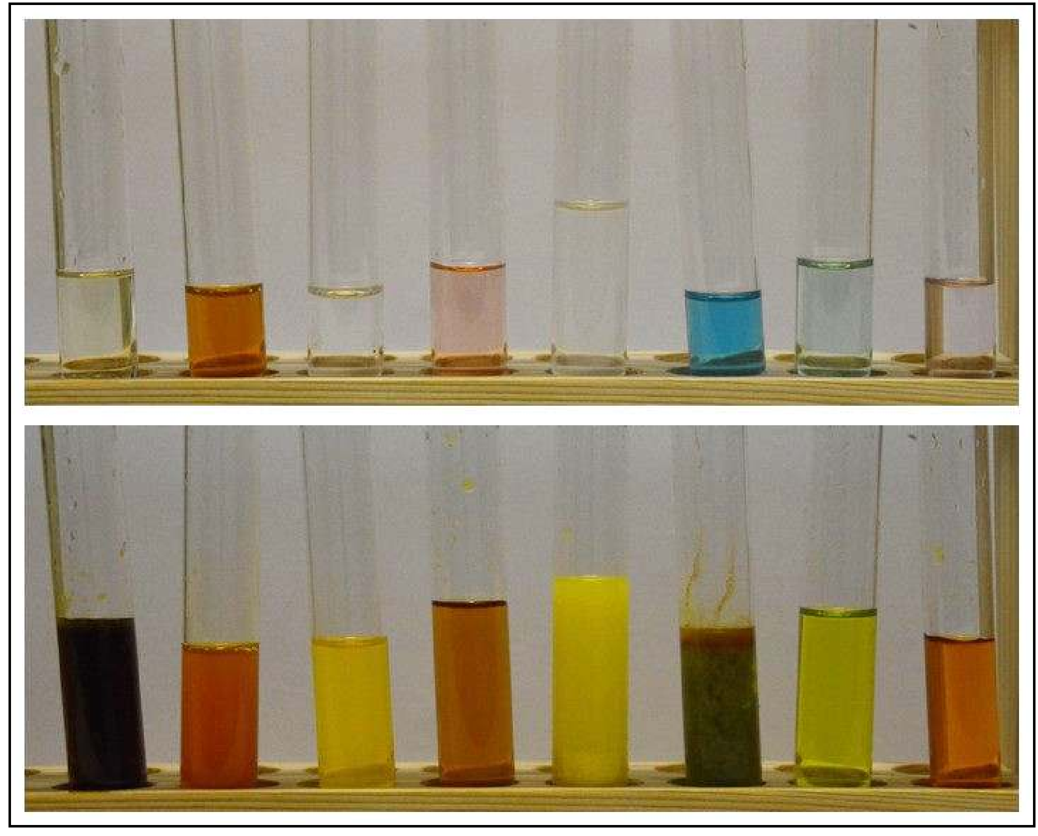


Illustration 107

- On prépare une solution de bichromate alcalin puis on la dilue fortement. D'orange, elle tend de plus en plus vers le jaune par formation de chromate.

- Dans une solution de bichromate de potassium pas trop concentrée, on verse une solution de NaOH ou KOH. La coloration orange passe immédiatement au même jaune que celui de l'acide picrique par formation de chromate.
Si on travaille avec une solution très concentrée de bichromate, la coloration est d'un beau vert émeraude.
Si, à l'inverse, on remplace la solution alcaline par une solution acide (par exemple HCl concentré) il y a rougissement de la solution.
Enfin, si dans une solution d'un chromate on verse un acide, elle devient orange par formation de bichromate.

- Dans une solution de nitrate d'argent, une solution de chromate de potassium donne un précipité rouge brique tandis qu'une solution de bichromate donne un précipité légèrement plus foncé.

- Dans une longue éprouvette, on verse une solution pas trop concentrée de dichromate de potassium sur 3 à 4 cm de hauteur. On l'acidifie d'une ou deux gouttes de H_2SO_4. Ensuite, on verse dans l'éprouvette 7 à 8 cm d'ether. Les deux liquides se superposent sans se mélanger. Enfin, au moyen d'une pipette, on laisse s'écouler, le long de la paroi de l'éprouvette, deux gouttes de H_2O_2. Lorsque ces gouttes atteignent la surface du bichromate, un nuage bleu se forme. Ce nuage remplit peu à peu la partie colorée du dichromate tandis que, par-dessus, l'éther se colore progressivement en bleu alors que des bulles montent à la surface. Au final, si on ne change rien, la partie inférieure du tube se colore en bleu très foncé, presque noir et opaque, tandis que la partie supérieure se colore en bleu translucide (illustration 108). Si, alors, on ajoute encore des gouttes de H_2SO_4 et H_2O_2, la partie supérieure finit par se décolorer tandis que la partie inférieure se colore en vert très foncé. Dans cette réaction, les colorations des différents constituants peuvent fortement varier selon les concentrations et les quantités de réactifs.
Voici une manière un peu différente de réaliser cette expérience... On prépare une solution de bichromate de K de couleur orange clair (pas trop concentrée) et on la verse dans une éprouvette. Y verser ensuite 1 cm d'éther qui surnagera. Verser ensuite, par-dessus, H_2O_2 diluée. Le liquide devient noir et de l'oxygène se dégage. L'éther se colore peu à peu en bleu mais cette couleur reste fugace. Si, au lieu de H_2SO_4 on ajoute au départ NaOH, on obtient une couleur rouge fugace ou permanente, selon les concentrations.
REMARQUE : la couleur bleue dont question ici est créée par l'acide per(oxy)chromique qui permet d'identifier de très faibles quantités d'eau oxygénée.

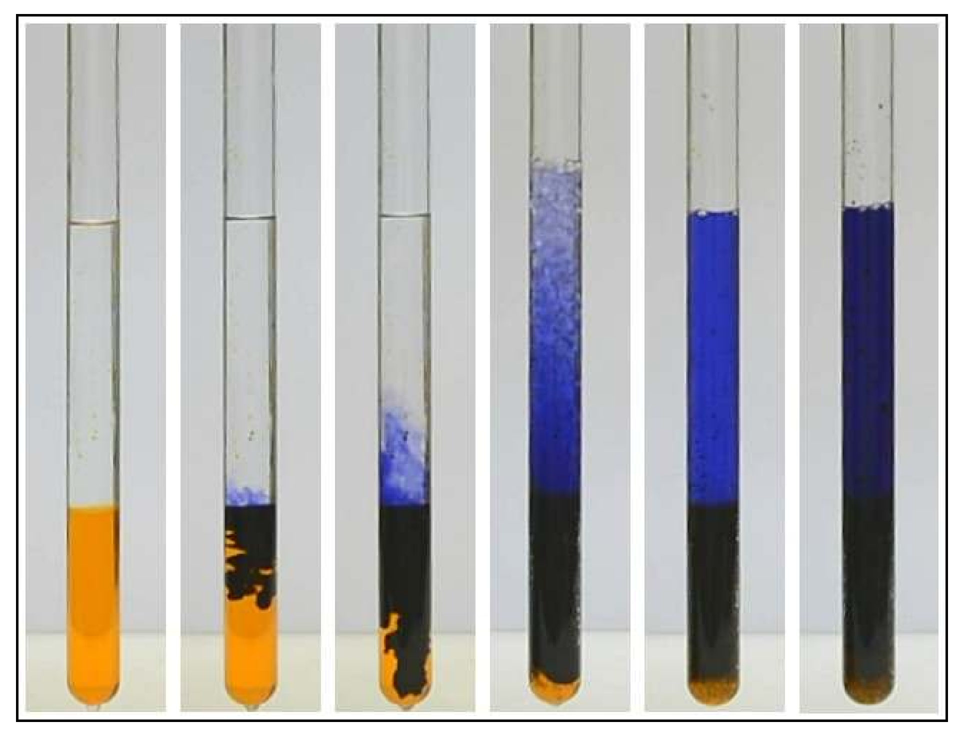


Illustration 108

Voici une variante de cette expérience... Dans un bécher de forme haute de 250 ml on verse une solution aqueuse à 1% de H_2SO_4 jusqu'aux 9/10 de la hauteur. Ensuite, on verse quatre ou cinq gouttes de H_2O_2 et on mélange de manière à créer un mouvement de tourbillon pas trop fort. Enfin, on saupoudre de cristaux de dichromate de potassium (ou de sodium). Ces derniers tombent rapidement au fond en laissant derrière eux des filaments colorés de couleur bleue à mauve. Si on agite ensuite fortement, on obtient un liquide d'un beau bleu qui s'éclaircit peu à peu en passant par un vert tendre. L'expérience donne les mêmes résultats avec du chromate de potassium (ou de sodium).

- Dans un mélange d'eau oxygénée et de NaOH, le bichromate de potassium en solution donne un liquide rouge d'où se dégage bientôt de l'oxygène.

- Dans une solution de chlorure de baryum, une solution de chromate de potassium donne un précipité jaune citron tandis qu'une solution de bichromate donne un précipité jaune tangerine qui se forme lentement en s'accrochant par endroits aux parois du flacon. Si on ajoute HCl dans le précipité jaune citron, on obtient un liquide jaune nettement plus foncé et parfaitement limpide.

- Dans un erlenmeyer de 250 cc on place un mélange à parts égales de sciure de bois et de dichromate de potassium juste assez pour couvrir la surface de la base d'une couche de 2 à 3 mm. On relie cet erlenmeyer à un drechsel contenant de l'eau de baryte et, par un entonnoir de sécurité, on y laisse couler progressivement de l'acide sulfurique. Dans les premières secondes il ne se passe pas grand chose, sinon que le mélange noircit. Puis, brusquement, une grande quantité de CO_2 se dégage et le flacon chauffe énormément. Au final, il y reste un liquide vert qui, dilué dans l'eau, devient jaune (chromate).

- Dans une solution d'acétate de plomb, une solution de chromate de potassium donne un précipité jaune -orange. On obtient un liquide limpide de même couleur si on verse un peu de HCl par-dessus.

- Dans une solution de bichromate de potassium on verse progressivement du carbonate de potassium. La solution passe de l'orange au jaune par formation de chromate de potassium.

- Dans une solution orangée de bichromate de potassium, on verse une solution fraîche de sulfite de sodium. Aussitôt la coloration change. Elle ne change en revanche pas si on verse la même solution de sulfite de sodium dans une solution aqueuse de chromate de potassium. Néanmoins, même après un long moment, si on verse un peu de HCl dans ce flacon, sa couleur passe aussitôt du jaune au bleu canard.

- Dans une solution orange de bichromate de potassium, on verse un peu d'une solution de sulfate ferreux. Aussitôt la coloration change en passant au brun. La même expérience faite avec le chromate de potassium donne un précipité brun clair.

- Dans une solution orange-clair de bichromate de potassium remplissant les 3/4 d'une éprouvette, on verse quelques gouttes de H_2SO_4 concentré. Après agitation, on y laisse tomber une lame de zinc. Un dégagement d'hydrogène se produit et la couleur du liquide passe rapidement au brun sale, puis, en une heure de temps, au vert et, enfin, au bleu canard. Mais cette couleur n'est visible qu'en plaçant l'éprouvette devant une forte lumière car, sinon, la solution semble noire encre. Cette expérience ne réussit qu'avec une solution pas trop concentrée de bichromate et assez d'acide et de métal pour provoquer un dégagement d'hydrogène prolongé. S'il ne se produit pas de dégagement, ce n'est qu'assez lentement que la solution s'obscurcit en passant au brun. Autre précaution à prendre : l'expérience doit se faire à l'abri de l'air. En effet, si la solution chromique (qui correspond à l'oxyde Cr_2O_3) se transforme en solution chromeuse, les sels chromeux bleus correspondant à l'oxyde CrO s'oxydent rapidement à l'air pour devenir verts.

- Dans un erlenmeyer, on verse 25 gr de zinc, 75 ml de HCl concentré, 50 ml d'eau et 4,25 gr de bichromate de K. La réaction est vive et continue tant qu'il y a du zinc. De vert, le liquide devient peu à peu bleu. On en prélève une partie et on y ajoute une solution à 10% d'acétate de sodium. Il se forme un précipité rouge d'acétate de chrome (II) ou, du moins, il y a changement de couleur. Si on ajoutait du HCl concentré au précipité après avoir décanté, on obtiendrait du chlorure de chrome verdissant à l'air.

- Dans une solution peu concentrée de bichromate de potassium, on verse une solution fraîche d'acide sulfureux. La couleur vire immédiatement au vert ou bleu, selon la concentration. Il y a formation de sulfate de chrome.

- Dans une solution aqueuse de bichromate de potassium on ajoute de l'alcool isopropylique et on agite. Un précipité blanc se forme et tombe au fond de l'éprouvette.

- On verse un peu d'une solution de bichromate de potassium dans une solution de nitrate de bismuth que l'on peut aisément préparer en faisant réagir du bismuth avec de l'acide nitrique. On obtient ainsi un précipité jaune foncé.

- Une solution de bichromate alcalin donne, avec le sulfure d'ammonium, un liquide vert-gris.

- Une solution de bichromate alcalin à laquelle on ajoute une solution de nitrate d'argent donne un précipité brun rouge soluble dans HNO_3 ou NH_4OH pour donner, dans le premier cas une solution orange et dans le second une solution jaune.

- Dans un mélange d'une solution de bichromate de K et de H_2SO_4, on fait tomber quelques gouttes d'aniline. Il se forme des gouttelettes huileuses et un précipité noir-bleu-vert.

- Dans un ballon ou un erlenmeyer de 200 à 250 ml, on verse une cuillerée d'acide oxalique, un peu d'eau et une solution de bichromate de potassium. On observe que le liquide prend une teinte de plus en plus foncée puis qu'il commence à mousser et que le gaz qui se dégage passant dans un drechsel contenant de l'eau de baryte trouble celle-ci.

- Dans un ballon piriforme de 500 ml, on place quantités égales en poids d'acide tartrique et de bichromate de sodium en ayant soin de rester très en-deçà du tiers de la hauteur du vase. L'ensemble est ensuite noyé d'eau de telle sorte que le niveau de l'eau atteigne à peine un peu plus que le niveau occupé au départ par les deux sels. On agite un peu à l'aide d'une fine baguette de verre pour faciliter la dilution. Peu à peu, du gaz commence à se dégager puis la réaction augmente rapidement en intensité et s'emballe, raison pour laquelle il vaut mieux utiliser un ballon piriforme. La température grimpe très vite. Le gaz qui se dégage passant dans de l'eau de chaux, on constate un fort précipité. Puis la réaction se calme et il reste un liquide vert sombre contenant de l'acide formique dont l'odeur est parfaitement reconnaissable.

- Dans une solution d'acide tannique, on verse une solution de bichromate de potassium. Un précipité brun-vert se forme lentement et tombe au fond de l'éprouvette.

- En utilisant un agitateur magnétique et un erlenmeyer placé dans un mélange eau-glace, on dissout 50 gr de bichromate de potassium dans 330 ml d'eau. Le sel étant complètement dissout, on ajoute progressivement 85 gr d'acide sulfurique concentré tout en agitant fortement. La température grimpe fortement et l'agitation est utile pour éviter que le liquide n'entre en ébullition. Cela terminé, on laisse refroidir le liquide orange puis on place le flacon dans un nouveau bain d'eau glacée et on y verse très progressivement 20 gr d'alcool éthylique absolu en évitant que la température dépasse une bonne dizaine de degrés. On laisse cristalliser le temps nécessaire en plaçant un couvercle largement percé au-dessus du flacon (afin d'éliminer au maximum la chute des poussières tout en laissant s'évaporer le liquide). Il peut être utile de fragmenter le volume du liquide dans plusieurs cristallisoirs afin d'accélérer le processus de cristallisation. Dès le second jour, il pourra déjà apparaître de beaux cristaux violets-mauves d'alun de chrome.
Si, au moment de verser l'alcool, on le fait d'un seul coup, la couleur du liquide passe subitement au vert sombre et il y a une nouvelle forte élévation de température au point que l'ensemble du liquide peut se mettre à bouillir en répandant des vapeurs toxiques. La couleur continuera alors à évoluer en passant progressivement au bleu d'encre. Dans ce cas, pour provoquer la cristallisation, il faut parfois « ensemencer » la solution avec un cristal déjà existant.

- Dans un mélange sulfo-chromique (bichromate de potassium + H_2SO_4) on verse un peu de chloroforme et on agite. De rouge, la teinte passe au brun.

Sels de vanadium :

Les sels de vanadium, et plus spécialement le pentoxyde de vanadium V_2O_5, occupent une place particulière dans la chimie démonstrative car la couleur des solutions change en fonction de la valence du métal qui peut être bi, tri, tétra ou pentavalent. D'autre part, dans certains cas, il s'opère des mélanges ou plusieurs valences sont présentes. De telle manière qu'avec de tels sels on peut obtenir du jaune, de

l’orange, du rouge, du brun, du vert, du bleu et du mauve de tonalités diverses ainsi que de l’incolore. Le vanadium mérite donc bien plus que le permanganate de potassium d’être appelé « caméléon minéral » !

- On prépare une solution concentrée de pentoxyde de vanadium dans du HCl à au moins 30%. Certains auteurs recommandent de chauffer légèrement l’acide mais il ne me semble pas que cela soit indiqué car la chaleur risque de le déconcentrer. Il vaut donc mieux laisser la dilution s’opérer pendant plusieurs jours. On obtient ainsi une solution qui est d’abord de couleur brique puis qui, au fil des jours, devient peu à peu de couleur vert-émeraude. Si on dilue la solution de couleur brique dans pas trop d’eau, le liquide devient vert, exactement comme la solution âgée de plusieurs jours. Si on dilue la solution verte dans l’eau, elle prend une belle couleur bleu ciel. Si on chauffe la solution couleur brique, elle prend d’abord une teinte jaune sale, puis verte et, enfin, une belle couleur bleu-vert. Si on ajoute de l’alcool éthylique à la solution bleue, elle devient verte ; puis, à mesure que l’alcool s’évapore, elle redevient bleue. Le sucre ajouté à la solution bleue la fait également devenir verte.

- Si, à la solution chlorhydrique verte obtenue ci-dessus, on ajoute H_2O_2, elle vire au rouge brique puis du chlore commence peu à peu à se dégager.

- Si, dans la solution verte, on ajoute beaucoup de carbonate de sodium jusqu’à ce que le liquide cesse de mousser, on obtient un précipité fin jaune-brun.

- Si, dans la solution verte, on ajoute petit à petit de la poudre de zinc ou même un morceau de ce métal, la solution vire progressivement au vert tendre puis au mauve et peut même devenir incolore. Cette réaction s’accompagne évidemment d’un abondant dégagement d’hydrogène compte tenu de la présence de l’acide dans la solution.

- Si, dans la solution verte, on ajoute une solution de tanin, on obtient une solution mauve puis bleue.

- Si, à la solution verte, on ajoute une solution de ferrocyanure de K, on obtient un précipité vert.
Rien du genre dans la solution incolore de vanadate de sodium dont il va être à présent question....

- On mélange, à chaud, du pentoxyde de vanadium dans une solution de NaOH et on laisse refroidir. Il se forme ainsi une solution de vanadate de sodium incolore.

- Si on ajoute une solution de tanin dans la solution de vanadate de sodium on obtient une teinte orange.

- Si, à la solution de vanadate de sodium on ajoute peu à peu un acide comme HCl, H_2SO_4 ou HNO_3, la teinte vire au jaune-or puis au jaune foncé avant de passer à l’incolore. Rien du genre cependant avec l’acide acétique.

- Si, à la solution de vanadate de sodium on ajoute un peu de HCl de manière à obtenir une teinte jaune-or et qu’on ajoute ensuite peu à peu une solution de sulfure d’ammonium, la teinte passe du jaune au rouge-orange puis au rouge sang et finalement au brun.
En revanche, si on ajoute directement le sulfure d’ammonium à la solution incolore de vanadate, il se forme un sulfure V_2S_3 de couleur cerise qui se combine à un excès de sulfure d’ammonium pour former un sulfosel.

- On prépare, à froid, une solution de pentoxyde de vanadium dans H_2SO_4 concentré. La couleur de cette solution va également évoluer de jour en jour. Le pentoxyde se dissout lentement tandis que la solution devient orangée puis rouge-orange. Ensuite, lorsque le vanadium s’est dissout, la couleur de la solution pâlit et vire vers le jaune-orange. C’est cette solution qui sera appelée ci-après « solution jaune-orange ».

- Si on chauffe la solution jaune-orange de pentoxyde, la coloration vire au rouge tandis qu’un panache de SO_3 s’échappe.

- Si la solution jaune-orange est versée au compte-goutte avec prudence dans une solution de NaOH bien agitée jusqu’à acidification complète, on observe d’abord que la solution devient laiteuse puis peu à peu complètement transparente. Versée ensuite avec prudence dans de l’alcool éthylique, cette solution incolore vire au jaune citron.

- Dans une solution jaune-orange légèrement diluée, on ajoute un peu de sucre et on chauffe. Après quelques minutes, la solution vire au bleu tendre.

- Un peu de la solution jaune-orange est versée dans une quantité à peu près identique d'eau. La couleur jaune disparaît aussitôt. On ajoute ensuite un peu de poudre de zinc. A mesure que ce dernier réagit avec l'acide, la couleur du liquide devient d'un beau bleu tendre puis vire lentement au mauve très clair.

- Le pentoxyde de vanadium se dilue très faiblement dans l'eau (dans mille fois son poids d'eau, en fait) en lui donnant une couleur jaune-citron.
Si, à cette solution, on ajoute une solution de sulfure d'ammonium, le liquide vire à l'orange-brun cerise.
Si, dans la même solution jaune citron on verse une solution aqueuse d'acide tannique, on obtient d'abord une solution verte qui, peu à peu, vire au bleu très profond.
Si, toujours dans la même solution jaune citron on verse un peu de H_2SO_3, la solution se décolore complètement mais très lentement.
Enfin, la solution aqueuse réagit, comme d'autres solutions salines, avec divers réactifs comme le ferrocyanure de potassium, le chlorure de baryum ou le nitrate d'argent pour former des précipités de couleurs diverses.

- Dans un bécher de 1 litre placé sur agitateur magnétique chauffant, on verse 400 ml d'eau dans lesquels on fait dissoudre, en agitant et chauffant, 25 gr de carbonate de sodium. Lorsque tout le carbonate est dissout, on y ajoute progressivement 4,8 gr de pentoxyde de vanadium. Le liquide, d'abord brun, prend progressivement une couleur vert caca d'oie. Il s'est formé du métavanadate de sodium. On porte à ébullition et on rajoute du carbonate solide jusqu'à ce que la couleur du liquide commence à virer à un vert plus jaunâtre. Cela étant, on verse progressivement dans ce liquide chaud 25 gr de chlorure d'ammonium dissout au préalable dans 80 à 90 ml d'eau. Le liquide mousse brièvement à chaque ajout de chlorure d'ammonium et dégage une odeur d'ammoniac. On verse enfin le tout dans une bouteille de 500 ml dont le bouchon n'est vissé qu'en partie, ce qui permet les échanges gazeux. Progressivement, à mesure que le liquide se refroidit, les parois du flacon se tapissent de cristaux de vanadate d'ammonium peu soluble à froid. On laisse reposer une nuit dans un simple réfrigérateur puis on verse le liquide dans un second flacon semblable au premier. On rince ensuite les parois du premier flacon à l'eau distillée. Ses parois sont entièrement tapissées de petits cristaux blancs de vanadate d'ammonium. On verse alors dans ce flacon +/- 60 cc de H_2SO_4 et on le fait tourner de telle manière que ses parois soient bien imprégnées par l'acide. Les cristaux passent immédiatement au jaune puis au rouge sang et le flacon s'échauffe fortement. Lorsque tous les cristaux ont disparu et que le contenu du flacon est devenu un liquide limpide rouge sang, on le verse progressivement dans 200 ml d'eau en agitant (car il y a un nouvel échauffement). On obtient ainsi une solution sulfurique jaune canari de vanadate d'ammonium. On reprend ensuite le second flacon, on le refait chauffer jusqu'à ébullition et on y verse à nouveau du chlorure d'ammonium comme précédemment puis on laisse refroidir. Cette seconde opération permet de recueillir éventuellement encore un peu de vanadate d'ammonium en agissant comme précédemment.

- On conduit l'expérience précédente jusqu'au moment où, après refroidissement au réfrigérateur, on se trouve en présence d'un flacon dont les parois sont recouvertes de fins cristaux blancs. On verse alors le liquide qu'on pourra traiter comme indiqué ci-dessus et on rince rapidement le flacon à l'eau. Ensuite, on y ajoute 150 à 200 ml d'eau et on place sur agitateur magnétique. On obtient ainsi un liquide laiteux qui, lorsqu'on le retire de l'agitateur, laisse rapidement déposer une « pâte » blanche. Cette opération est répétée de nombreuses fois pendant trois ou quatre jours car le vanadate d'ammonium ne se dissout que très lentement dans l'eau. Enfin, on décante pour obtenir une solution aqueuse incolore de vanadate d'ammonium.

- Si, dans la solution sulfurique jaune canari de vanadate d'ammonium on verse une solution aqueuse de sulfite de sodium, la couleur passe au bleu ciel.

- Si on verse la solution sulfurique jaune canari de vanadate d'ammonium sur un peu de mercure et qu'on agite, on voit qu'il se forme un précipité qui, si on le laisse reposer, apparaît comme blanc tandis que surnage un liquide bleu canard ou tirant sur le vert. S'il demeure encore du mercure, on constate qu'il a pris un aspect spongieux et terne. En fait, il se présente alors sous l'aspect de très petites billes mélangées au précipité. Si on lave bien le mercure afin d'éliminer toute trace des autres substances, il retrouve son aspect habituel.

-Si, dans la solution jaune canari acidulée de vanadate d'ammonium on fait tomber deux ou trois gouttes d'un mercure qui a été longtemps mis en contact avec du zinc, une coloration apparaît progressivement dans le tube. D'abord verte et diffuse, elle devient, au fil de jours, de plus en plus bleue avec des strates de couleur jaune, verte, bleue et mauve propres aux différentes valences de l'ion métallique (illustration 109). Après de nombreux jours, la solution devient entièrement bleue.

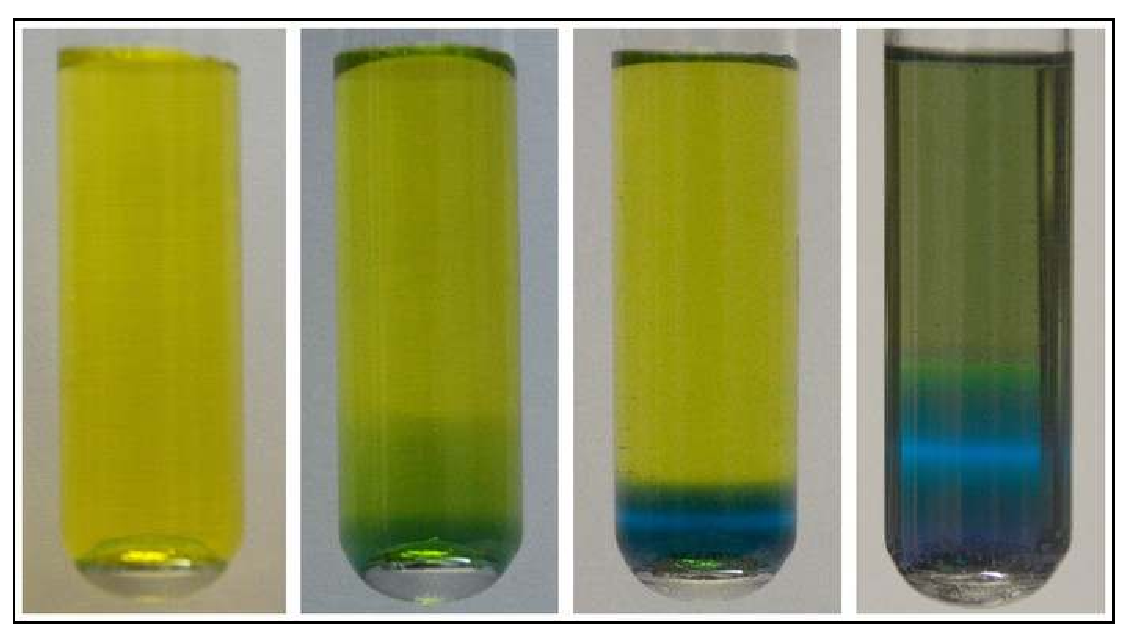


Illustration 109

- Si on verse un peu de poudre de zinc dans la solution sulfurique jaune canari de vanadate d'ammonium, cette solution devient rapidement bleue puis, si on agite encore, mauve. Enfin, après de nombreuses heures, elle devient verte.

- Si, dans la solution sulfurique jaune canari de vanadate d'ammonium on verse une solution aqueuse de ferrocyanure de potassium, on obtient un fort précipité vert sombre.

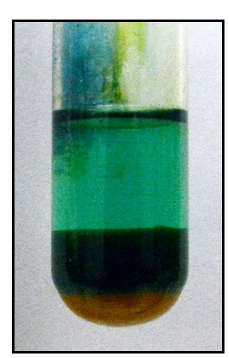
- Si, dans la solution aqueuse incolore de vanadate d'ammonium on verse une goutte d'acide sulfurique, la solution se colore immédiatement en jaune, preuve qu'elle contient le vanadate.

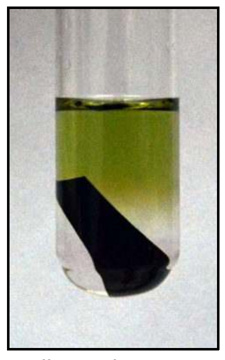
- Si on place un ruban de magnésium dans la solution aqueuse incolore de vanadarte d'ammonium celle-ci change progressivement de couleur. En fonction des quantités en présence, elle devient vert olive ou bleu tendre.

- Dans une solution aqueuse aussi concentrée que possible de vanadate d'ammonium, on verse une solution aqueuse fraîche d'acide tannique. Aussitôt on obtient un liquide noir encre. Si, dans ce liquide, on verse lentement de l'eau de chlore en agitant, il devient progressivement jaune sale puis jaune canari. Cette couleur ne se maintient généralement pas et vire généralement lentement vers l'incolore. L'ajout d'acide chlorhydrique avant décoloration complète peut alors lui donner progressivement une teinte vert pâle. J'ai noté également que la couleur jaune canari peut parfois se maintenir si les solutions réactives de départ sont peu concentrées.
Si, plutôt que de l'eau de chlore, on verse dans la solution noire un peu d'acide chlorhydrique ou une solution de soude caustique, on obtient progressivement dans les deux cas une teinte brun-rouge.

Sels de titane :

- Dans un ballon de +/- 250 cc on chauffe, pendant dix à quinze minutes, de l'oxyde de titane dans de l'acide sulfurique concentré. Afin d'éviter les soubresauts importants de liquide, on a soin d'ajouter dans le ballon quelques fragments de pierre ponce. Cela fait, on laisse refroidir et décanter dans un grand tube à essais. Un liquide jaunâtre finit par surnager. On peut le considérer comme une solution sulfurique de sulfate de titane dans laquelle le sulfate de titane est en faible quantité par rapport à la concentration d'acide.
On verse deux gouttes de cette solution dans de l'eau distillée, on agite, puis on ajoute H_2O_2. On obtient ainsi une belle couleur jaune-orangée par formation d'acide peroxytitanique. Cette réaction est si sensible que le sulfate de titane en solution est utilisé pour détecter de très petites quantités d'eau oxygénée dans un liquide.
Si, dans ce liquide jaune-orangé, on verse un peu d'ammoniaque, le liquide redevient incolore.


Illustration 110


Illustration 111

- En faisant chauffer du titane dans de l'acide chlorhydrique concentré, on peut obtenir une solution chlorhydrique mauve-violette de chlorure de titane.
Le bleu de méthylène et le permanganate de potassium en solution aqueuse se décolorent instantanément dans cette solution.
Versée dans une solution de NaOH, KOH ou NH_4OH, la solution chlorhydrique mauve-violette de chlorure de titane donne un précipité gélatineux bleu très sombre, presque noir.
Dans une solution de ferrocyanure de potassium, cette même solution mauve-violette donne un précipité orange brun ; mais après plusieurs jours, ce précipité se trouve surmonté d'un autre, sombre, lui-même surmonté d'une couche liquide d'un beau vert émeraude sombre (Illustration 110).
Avec une solution de chlorure de fer (III), la solution chlorhydrique mauve de chlorure de titane donne un précipité orange-brun qui ne se modifie pas par la suite.
Versée dans une solution de molybdate d'ammonium, la solution chlorhydrique mauve-violette de chlorure de titane donne un précipité bleu et blanc qui, agité, devient complètement bleu.
Si, dans la solution chlorhydrique mauve de chlorure de titane on verse de la poudre de zinc, cette dernière réagit avec l'acide pour dégager de l'hydrogène et il faut donc attendre que cette réaction cesse pour constater qu'il s'est formé un précipité bleu.
Une lame de cuivre, placée dans la solution chlorhydrique mauve de chlorure de titane la décolore très progressivement, puis, en l'espace de quelques jours, le cuivre se recouvre d'une pellicule noire tandis que le liquide, s'il n'est pas agité, se teinte en bleu-vert. Une simple agitation suffit au début pour que la couleur passe au jaune très clair ; mais cette apparence de jaune n'est qu'un vert clair qui, progressivement s'accentue au fil des jours (Illustration 111). Après pas mal de temps, la teinte devient jaune sale puis vert caca d'oie.

Sels de molybdène :

Les sels de molybdène peuvent avoir cinq valences différentes : 2 (mauve-violet), 3 (vert), 4 (bleu ou brun à noir pour les dérivés alcalins), 5 (rouge-brun), et 6 (incolore). Souvent, plusieurs valences coexistent dans un même liquide réactionnel, de telle sorte que l'on peut obtenir, ainsi, en fonction de nombreux facteurs, toute une palette de couleurs différentes. Encore un beau « caméléon minéral » !

- On verse de l'oxyde de molybdène (VI) dans HCl. Il se forme peu à peu un mélange avec une partie blanche solide qui finit par disparaître (en 24 h) pour ne laisser qu'un liquide parfaitement incolore. On a ainsi préparé une solution chlorhydrique de trioxyde que je vais nommer, pour plus de commodité, « A ».
Si dans la solution A on verse un peu d'eau oxygénée on obtient une coloration jaune qui disparaît après ébullition et dégagement de tout l'oxygène.
Dans la solution A on verse un peu de poudre de zinc. Il y a vive effervescence et coloration du liquide en jaune, vert ou bleu, selon la quantité de zinc employée. Lorsqu'il ne se dégage plus d'hydrogène, on verse quelques gouttes de H_2O_2. La solution devient alors jaune canari. On la chauffe dans une éprouvette en agitant. La solution perd sa couleur jaune tandis qu'une poudre blanche se dépose sur les parois froides de l'éprouvette. Si, au bout d'un moment, on mélange cette poudre à la partie liquide, celui-ci prend une teinte jaune foncée.
Si dans la solution A on verse un peu de poudre de fer, le liquide prend immédiatement une coloration verte. Si la solution est préalablement diluée, la teinte obtenue est alors jaune.
Si dans la solution A on place un morceau de nickel, on voit se former peu à peu autour de celui-ci une aura liquide verte. Si on mélange, progressivement la teinte verte colonise tout le liquide. Si la solution a été diluée au départ, la teinte obtenue est jaune canari pour ensuite devenir jaune terre de sienne.
Si dans la solution A on place un morceau d'arsenic, ce n'est que très lentement que le liquide se colore en vert. Si on a préalablement dilué la solution, on obtient une fois encore une solution de couleur jaune.
Si dans la solution A on place un morceau d'aluminium, la réaction commence d'abord lentement, puis devient rapidement violente. La couleur passe bientôt du vert au rouge vineux.
On place la solution A dans trois éprouvettes. Dans la première on ajoute une grenaille de plomb, dans la seconde une grenaille d'étain et, dans la troisième, deux gouttes de mercure. La réaction est vive avec l'étain et l'ensemble du liquide se colore rapidement en vert, puis passe au brique-brun et, enfin, vire à un beau rouge. Avec le plomb, la réaction est beaucoup plus lente ; il apparaît d'abord une couche verte, puis une couche orange qui finit par gagner la totalité du liquide. Avec le mercure, la réaction est extrêmement lente ; mais la teinte verte finit par apparaître au bout de deux ou trois heures (voir

illustration 112). En moins de 24h, les deux premiers tubes sont devenu rouges et le troisième légèrement vert. Chauffer le troisième tube permet d'accélérer fortement la réaction. La même remarque est valable pour les deux autres réactions, mais cela rend moins visible leur évolution.

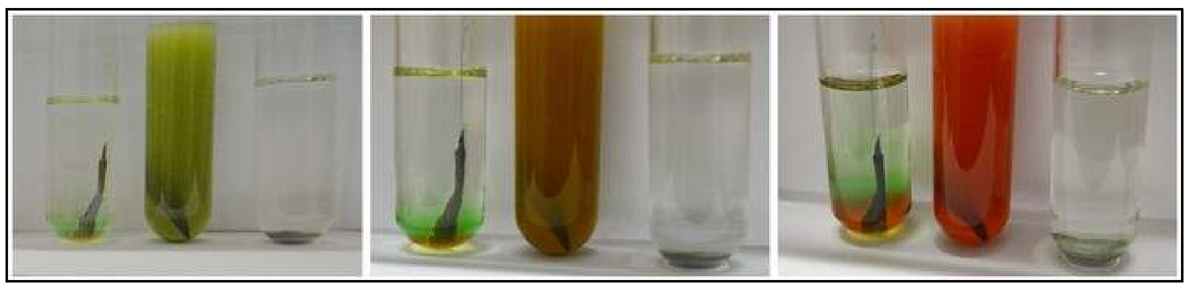


Illustration 112
De gauche à droite : plomb, étain et mercure.



Illustration 113

Comme dit ci-dessus, lorsqu'on place une grenaille d'étain dans la solution A celle-ci devient rapidement verte puis, en évoluant, rouge. Mais si la solution A est préalablement diluée, le liquide devient rapidement jaune citron pour ensuite évoluer vers le jaune terre de sienne.
Le même résultat s'obtient si l'étain est remplacé par de l'antimoine. Il faut noter dans ce cas que si on ne remue pas le flacon, deux couches apparaissent progressivement : en haut une couche d'un beau vert et, en bas, autour de l'antimoine, une couche rouge-orangée (Illustration 113). A la longue, cependant, les substance se mélangent et le liquide devient entièrement rouge.
Reprenons l'expérience précédente avec une solution chlorhydrique de trioxyde de molybdène, mais ajoutons-y cette fois deux ou trois gouttes de H_2O_2 avant d'y verser le mercure. Le liquide devient aussitôt jaune-orangé. Versons-y alors seulement le Hg. Dans les 48 h qui suivent, une teinte verte apparaît au-dessus de celui-ci tandis que la couleur orangée passe de plus en plus au jaune ténu.
Si dans la solution A on verse progressivement de l'ammoniaque jusqu'à ce que celle-ci domine sur l'acide puis qu'on ajoute quelques gouttes d'eau oxygénée, on obtient alors une coloration jaune-rouge qui disparaît peu à peu à mesure que l'oxygène se dégage.
Si, dans la solution A on place quelques cristaux d'iodure de potassium, à froid il y a déjà réaction. A chaud, la réaction est plus vive : on obtient un liquide de couleur orange tirant sur le brun et de l'iode finit par se dégager. L'iodure de potassium chauffé dans HCl ne donne pas cette couleur.
Dans la solution A on verse une solution de sulfocyanure de potassium. On obtient ainsi une couleur orange-rouge.
Dans la solution A on verse une solution de ferrocyanure de potassium. On obtient un précipité couleur rouge à brun. Néant cependant avec le ferricyanure de potassium ou le chromate de potassium (lequel fonce en teinte du fait de son mélange avec l'acide car il devient bichromate).
Dans la solution A on verse quelques gouttes d'une solution de sulfure de sodium. On obtient un précipité rouge-brun et une forte odeur de H_2S se fait sentir, due à la réaction avec l'acide.
Si dans la solution A on verse une solution chlorhydrique de chlorure d'étain (II), on obtient un liquide opalescent vert.

- Au lieu de mélanger le trioxyde de molybdène à HCl on peut le mélanger à une solution de NaOH. Il y disparaît aussitôt, formant alors une solution basique de molybdate de sodium.
Si, dans cette solution on verse du ferrocyanure de potassium, du ferricyanure de potassium, du sulfocyanure de potassium ou du sulfure de sodium, il ne se passe rien en apparence. Mais si dans chacune des éprouvettes on verse ensuite quelques gouttes d'eau oxygénée, le liquide de chacune prend une couleur rouge clair à rouge foncé qui disparaît à mesure que l'oxygène se dégage par agitation ou échauffement.
Si, dans la solution basique de molybdate de sodium on verse une solution chlorhydrique de chlorure stanneux (II), on obtient un liquide opalescent jaune légèrement orangé.
Si, dans la solution basique de molybdate de sodium on verse un peu de poudre de zinc, il y a dégagement gazeux et la solution reste incolore si la concentration en NaOH est élevée. Mais si on ajoute HCl pour rapidement neutraliser NaOH, le dégagement gazeux s'intensifie et le liquide passe progressivement du jaune au rouge brique.

- Le trioxyde de molybdène se dissout très lentement à froid et en petite quantité dans l'eau, formant ainsi une solution d'acide molybdique que je nommerai, ci-dessous, pour plus de commodité, « AM ».
Si dans AM on ajoute de l'ammoniaque ou du sulfocyanure de sodium en solution aqueuse, rien ne se passe.
Si dans AM on verse une solution aqueuse légèrement chauffée d'acide tannique (chauffée afin que le tanin se dissolve bien). Le mélange passe de l'incolore au jaune puis à l'orange.
Si dans AM on ajoute quelques gouttes de teinture de bois de campêche, on obtient une coloration mauve-lilas.
Si dans AM on ajoute un peu de zinc, ce dernier est progressivement attaqué tandis que la couleur se modifie légèrement vers le jaune. Chauffer accélère considérablement la réaction. L'ajout de H_2O_2 rend le liquide incolore. En revanche, si avant d'ajouter H_2O_2 on ajoute un peu de NaOH en sol aqueuse, on obtient un beau liquide jaune tirant vers l'orange. Si cependant on ajoute une goutte ou deux de HCl après avoir ajouté la poudre de zinc, la réaction est plus rapide et la couleur s'oriente rapidement vers un jaune sale. Chauffer accélère considérablement le dégagement gazeux. L'ajout de H_2O_2, ensuite, rend le liquide complètement transparent. Mais, si avant d'ajouter H_2O_2 on ajoute un peu de NaOH en solution aqueuse, l'addition de H_2O_2 provoque d'abord l'apparition d'un beau liquide jaune tirant vers l'orange, puis, en continuant d'ajouter le réactif, un précipité de même couleur.
Si, dans la solution AM bien à l'abri de l'air on fait digérer un peu de poudre de molybdène, on obtient progressivement un liquide d'une couleur bleue intense, comme de l'encre, qu'on appela jadis acide molybdeux ou bleu de molybdène. Il s'agit en fait d'une solution combinée de MoO_3 et Mo_2O_5. Berzelius a dit que ce liquide finissait par devenir rouge et que c'est au départ de ce dernier qu'il obtenait ensuite l'hydrate de bioxyde de molybdène (soit un hydroxyde dans l'ancienne nomenclature) en précipitant l'oxyde formé par de l'ammoniaque. Pour ma part je n'ai pu obtenir le liquide rouge après plus de quinze jours et j'ai pu constater que l'ammoniaque rendait incolore le liquide bleu.
Si dans AM on place un peu de tungstène, une coloration bleue du liquide apparaît très lentement autour du métal, surtout visible quand on agite quelque peu le flacon. Il faut plus de 24h pour que cette coloration commence à colorer visiblement la totalité du liquide. En 48 heures, il se colore enfin en un beau bleu acier. Une agitation périodique ou même permanente semble faciliter le processus. En revanche, le même résultat est obtenu à la température de l'ébullition en une vingtaine de minutes.
Remarquons que si en lieu et place de molybdène ou de tungstène on met dans la solution AM un peu de magnésium en poudre, rien ne se passe.
Si dans AM on ajoute NaOH en solution ou NH_4OH, il y a décoloration immédiate. La même chose se produit avec HNO_3. HCl donne très vite une légère décoloration et elle est lente avec H_2SO_4. Il y a également décoloration avec des solutions d'oxalate de sodium, de bitartrate d'ammonium ou de monoglutamate de sodium. Le processus de décoloration peut évidemment varier en durée en fonction de la concentration des solutions versées dans AM.
Dans AM une goutte d'une solution de bichromate de potassium donne une coloration verte émeraude qui ensuite passe au jaune canari. Cette réaction est accélérée par la chaleur.
Dans AM une goutte d'eau de brome donne d'abord une coloration verte qui vire ensuite au jaune. Par chauffage la solution devient incolore.
Dans AM une solution de ferrocyanure de potassium donne une coloration verte qui s'intensifie bientôt en un beau vert émeraude. Chauffée, cette dernière solution passe au vert olive pour redevenir, par refroidissement, vert émeraude. Ensuite, en l'espace de quelques jours, elle passe au bleu canard et si l'on y ajoute quelques gouttes de HCl on obtient un précipité noir.
Dans AM une solution de sulfate de fer la fait virer progressivement au vert tendre puis, le temps passant, elle devient totalement incolore.
Dans AM un peu d'une solution chlorhydrique de trichlorure d'antimoine donne un précipité blanc-bleuté qui se dissout dans HNO_3 en donnant un liquide jaune.
Dans AM l'ajout, ensemble, d'un peu de HCl et de poudre de cuivre provoque un jaunissement progressif pendant plusieurs jours, puis, après cette longue « maturation » le cuivre disparaît cette fois d'une manière assez rapide et le liquide prend une teinte verte. Par la suite, en ajoutant encore un peu de cuivre, ce dernier disparaît en l'espace de quelques heures et en donnant une teinte verte plus soutenue. L'étrangeté de la réaction est donc ce laps de temps nécessaire à sa maturation. Il faut savoir que si l'on ajoute trop de cuivre, la teinte repasse définitivement au jaune sale.
Dans AM on fait tomber un peu de poudre de $SnCl_2$ et qu'on agite. On obtient aussitôt un liquide jaune qui passe très rapidement au vert caca d'oie trouble puis qui, après un certain temps, vire au vert tendre et enfin au bleu lavande.
Si on verse AM dans une solution aqueuse d'acétate de plomb, on obtient un précipité gélatineux blanc pouvant tirer légèrement sur le jaune selon les concentrations.
Si, dans une solution aqueuse de ferrocyanure de potassium, on ajoute progressivement AM, la solution jaune-clair de départ devient plus foncée puis, lentement, au bout de deux heures, devient vert tendre.

Si, alors, on la chauffe, elle se trouble, devient vert canard puis laisse déposer un solide noir.

- Le trioxyde de molybdène réagit avec l'acide citrique en solution en formant d'abord (en l'espace d'une bonne heure) un véritable lait blanc. Ensuite, ce dernier se décolore peu à peu (plusieurs jours) pour enfin devenir complètement transparent et incolore. Si, dans cette solution incolore, on verse un peu de zinc en poudre, on obtient d'abord, avec effervescence, une couleur verdâtre qui vire ensuite au jaune terre de sienne. Si on mélange ce dernier liquide à de l'ammoniaque, la couleur varie légèrement. Elle fonce davantage en tirant cette fois sur l'orange si on ajoute encore de l'eau oxygénée. En revanche, si on commence par ajouter de l'eau oxygénée à la solution jaune terre de sienne, il y a décoloration quasi complète puis recoloration en orangé si on ajoute ensuite de l'ammoniaque.

- Le trioxyde de molybdène se dissout très lentement à froid dans l'acide phosphorique, jusqu'à donner un liquide complètement limpide. Mais il faut, pour cela, patienter bien plus d'une semaine. Si, ensuite, on verse dans cette solution (préalablement diluée de moitié) un peu de poudre de zinc, on obtient rapidement, avec effervescence, un liquide jaune qui vire de plus en plus au brun sale. Si ce dernier liquide est mélangé à un peu d'ammoniaque, il se décolore fortement. Idem avec l'eau oxygénée.

- Le trioxyde de molybdène ne se dissout qu'à chaud dans l'acide sulfurique concentré. En se refroidissant, il donne un liquide légèrement jaune. Si on dilue ce dernier de moitié dans l'eau et qu'on ajoute un peu de poudre de zinc, le liquide jaunit davantage. Si on ajoute la poudre de zinc dans le liquide concentré, il se forme une sorte de lait gélatineux gris verdâtre qui, après quelques dizaines de minutes, donne un liquide bleu verdâtre.
Si, au lieu de poudre de zinc, on place dans le liquide une lame de zinc, la réaction commence très lentement et, peu à peu, une zone bleue turquoise apparaît dans le fond de l'éprouvette. Si, dans la solution diluée, on verse un peu d'une solution aqueuse de sulfocyanure de sodium, on obtient une teinte jaune or qui pâlit ensuite progressivement (Illustration 114).

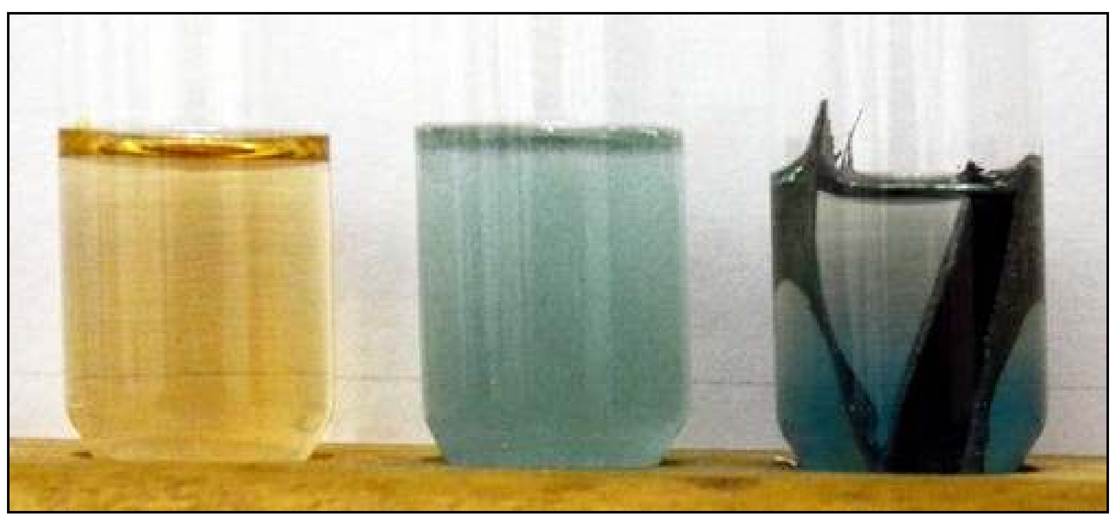


Illustration 114
De gauche à droite : avec le sulfocyanure, avec la poudre de zinc et avec une lame de zinc.

- Le trioxyde de molybdène se dissout, à froid, en 24h, dans l'acide oxalique. L'addition d'un peu de H_2O_2 dans ce liquide détermine une légère coloration jaune. Si on ajoute encore de l'ammoniaque, on passe du jaune à l'orange avec fort dégagement d'O_2 et échauffement.
L'addition d'un peu de poudre de zinc au liquide originel fait qu'il passe immédiatement au jaune ou au brun selon la quantité de zinc.

- Au bout de nombreux jours dans l'acide lactique, le trioxyde de molybdène donne un liquide jaunâtre avec dépôt blanc qui, si agité, donne un lait blanc sirupeux. Mélangé à H_2O_2, ce lait blanc donne un lait jaunâtre qui, additionné d'assez d'ammoniaque pour neutraliser l'acide, fournit au final un liquide parfaitement transparent dont la couleur tire sur le jaune ou l'orange.
Si le liquide jaunâtre sirupeux est dilué dans son volume d'eau distillée puis additionné de H_2O_2 il donne immédiatement une coloration jaune. Si on y verse ensuite une solution aqueuse de NaOH, le liquide

passe à l'orange après avoir paru devenir incolore.
Si le lait blanc de départ est traité par un peu de zinc, il donne un lait jaune. De même, le liquide jaunâtre sirupeux, additionné d'un peu de poudre de zinc, donne immédiatement une coloration jaune tirant sur le vert qui évolue ensuite vers le vert caca-d'oie puis le brun sale.

- La solution du trioxyde dans l'acide lactique présente une particularité que n'ont pas les solution du trioxyde dans d'autres acides. En effet, quelques gouttes de teinture de bois de campêche dans une quantité X d'acide lactique donne une coloration jaune tandis que le même nombre de gouttes dans la même quantité X de liquide jaunâtre donne une coloration nettement rougeâtre.

- La préparation du molybdate d'ammonium se fait comme suit : on verse du trioxyde de molybdène dans une solution concentrée d'ammoniaque. Le trioxyde y disparaît rapidement, laissant un liquide incolore limpide. On chauffe jusqu'à disparition complète du gaz ammoniac en surplus puis on fait cristalliser sur un radiateur ou à l'aide d'un épiradiateur.

- Dans une solution de molybdate d'ammonium, on verse un peu de chlorure d'étain en poudre. On agite. Le liquide prend une teinte vert caca d'oie qui, progressivement, devient vert paon.

- Si, dans une solution de molybdate d'ammonium acidifiée par HNO_3 on ajoute une solution aqueuse de chlorure d'étain (II) acidifiée par HCl, on obtient un beau précipité bleu de tritoctoxide de molybdène Mo_3O_8. L'addition d'eau et de glycerol donne un beau liquide bleu transparent qui, en s'oxydant à l'air, s'éclaircit progressivement. L'addition de HNO_3 ou d'ammoniaque laisse un liquide transparent.

- On prépare une solution de molybdate d'ammonium comme dit ci-dessus. On verse alors par-dessus, en agitant, une assez grande quantité d'acétone. Il se forme un précipité qui, bientôt, tombe au fond de l'éprouvette. On décante et on dilue dans l'eau (en chauffant si nécessaire). On ajoute une ou deux gouttes de H_2SO_4 puis on y laisse tomber un ruban de magnésium de deux à trois centimètres de long. Une forte mousse se produit tandis que le liquide se colore en bleu profond.

- On prépare une solution de molybdate d'ammonium à 10% et on y ajoute un même volume de H_2SO_4 concentré. Ce liquide va peu à peu devenir bleuâtre, mais on peut l'employer avant cela. En le versant dans H_2O_2, on obtient une coloration jaune. Si on ajoute HNO_3 en petite quantité et qu'on chauffe un peu, la réaction s'emballe généralement.

- On prépare une solution chlorhydrique concentrée de molybdate d'ammonium. Elle est incolore. On y ajoute un peu de poudre de molybdène. Progressivement, le liquide prend une belle teinte vert émeraude. Si ce liquide est ensuite dissout dans de l'eau distillée, il prend une belle teinte jaune terre de sienne. Si, dans ce dernier, on ajoute une solution aqueuse de NaOH, on obtient un précipité brun..

- On prépare une solution de molybdate d'ammonium (ou de sodium). On y laisse tomber un morceau de cuivre bien décapé. Rien ne se passe. On ajoute une goutte ou deux de HCl. Aussitôt, on voit une pellicule se former sur le cuivre. Si on agite, elle se dissout pour former un liquide d'un beau bleu genre bleu de prusse. Si on ajoute un peu d'une solution NaOH, la couleur bleue disparaît aussitôt. Idem avec un peu de H_2O_2, mais il demeure une légère coloration jaune qui s'intensifie par la suite du fait du dégagement d'O_2.

- Dans une éprouvette, on place une solution aqueuse d'acide salicylique puis on y laisse tomber quelques cristaux de molybdate d'ammonium. Bientôt, autour de ces cristaux, le liquide devient jaune canari. On peut agiter de temps à autre pour mieux répartir la coloration.
Si l'on fait agir directement deux solutions aqueuse, l'une d'acide et l'autre de molybdate, l'effet est moins aisément visible.

- Dans une solution de molybdate d'ammonium on ajoute un peu d'une solution de phosphate de sodium. Rien ne se passe. On ajoute ensuite goutte à goutte HCl. La solution jaunit. Si on projette dans ce liquide une pointe de lancette de poudre de zinc, la solution vire de suite au bleu. Si, dans ce liquide bleu, on ajoute H_2O_2, le liquide passe au vert puis lentement au jaune, selon les concentrations.

- Dans une solution de molybdate d'ammonium on ajoute un peu de silicate de sodium. La solution prend aussitôt une légère teinte jaune qui s'accentue fortement par l'ajout de quelques gouttes de HCl. Si, dans cette dernière solution, on ajoute très peu de poudre de zinc, on obtient un liquide bleu avec précipité très net de couleur brune. L'ajout de H_2O_2 dans l'éprouvette fait passer le liquide au vert d'abord puis au jaune

avec disparition du précipité.

- Dans une solution de molybdate d'ammonium, on ajoute un peu d'une solution de chlorure de manganèse. La solution incolore passe aussitôt au jaune clair. Si on ajoute alors quelques gouttes de HCl, elle se décolore aussitôt.
Si, au lieu de HCl dans l'opération précédente on ajoute une solution de NaOH, on obtient un précipité d'une couleur un peu différente de celle que donne NaOH dans le chlorure de manganèse.

- Dans une solution de molybdate d'ammonium, on verse une pointe d'hydroquinone et on agite. Si nécessaire, on chauffe un peu afin que l'hydoquinone se dissolve complètement. Le liquide prend alors une très légère teinte jaune. On ajoute ensuite, progressivement, des gouttes de HCl concentré. Le liquide passe alors successivement au vert puis au bleu de plus en plus soutenu pour, enfin, verdir à nouveau et devenir jaune.

- On verse une même quantité d'une solution aqueuse incolore de molybdate d'ammonium dans deux éprouvettes. Dans la première, on ajoute un peu de glucose et, dans la seconde, un peu de menthol. Rien ne se produit. On ajoute ensuite dans chacune quelques gouttes de HCl concentré. Rien ne se produit. On ajoute enfin une pointe de poudre de zinc dans chacune des éprouvettes et on agite légèrement. Aussitôt les deux liquides virent au bleu. Si on ajoute enfin quelques gouttes de H_2O_2 dans chacune des éprouvettes, la couleur bleue disparaît progressivement, parfois en formant un beau nuage et laissant derrière elle, en même temps qu'un dégagement gazeux moussant, un beau liquide jaune or bien transparent. La même expérience peut se faire à l'aide d'une lame de zinc pour mieux mettre en évidence qu'à aucun moment il ne se forme un précipité (Illustration 115).

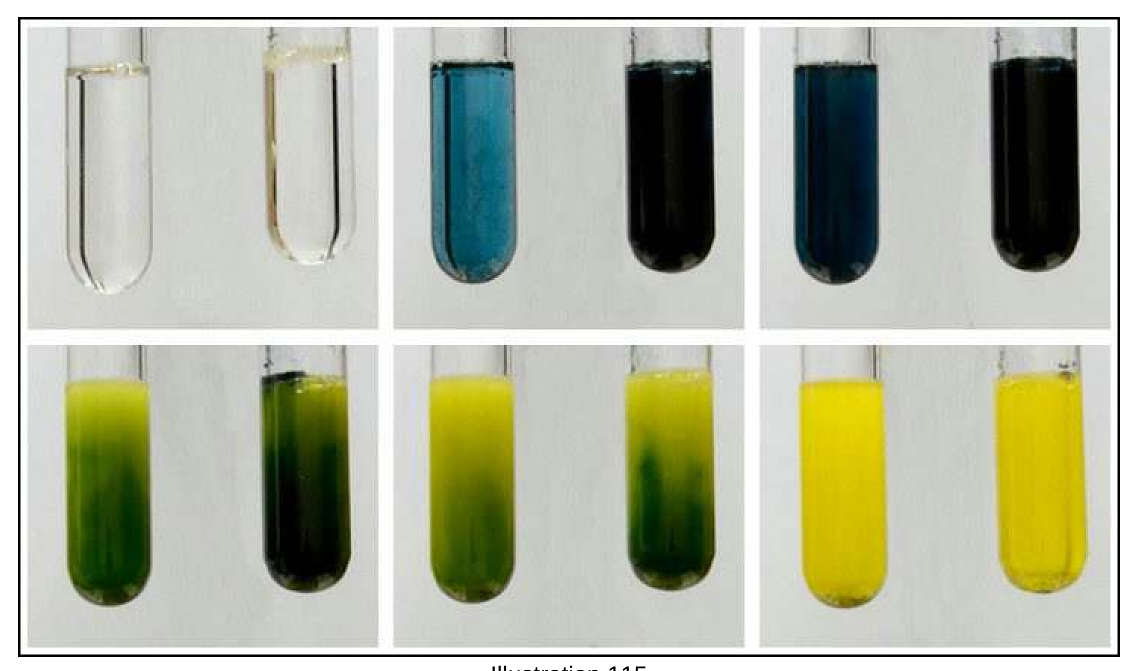
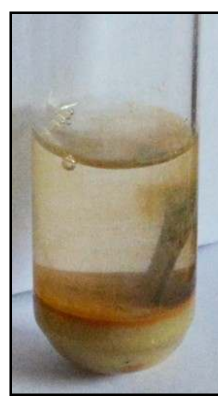


Illustration 115
Eprouvette de gauche : avec le glucose - Eprouvette de droite : avec le menthol

- Si, dans une solution de molybdate d'ammonium, on verse progressivement une solution de sulfate de fer (II), il se forme aussitôt un précipité d'une teinte mastic. On agite le liquide et son précipité avant de diviser l'ensemble en quatre parties. On chauffe la première dans une éprouvette : la couleur devient plus foncée et la décantation s'accélère. On traite l'autre partie par HCl versé goutte à goutte. Après l'apparition de teintes bleutées dans la masse, le liquide devient finalement légèrement jaune et transparent. Si, dans ce liquide, on ajoute quelques gouttes de H_2O_2, il y a dégagement d'O_2 et le liquide devient beaucoup plus jaune. Si on traite le précipité mastic de la troisième partie par quelques gouttes de H_2SO_4. Le liquide devient cette fois complètement transparent et incolore. Si on y ajoute quelques gouttes de H_2O_2 il se colore en jaune. Si on traite le précipité mastic de la quatrième partie par HNO_3, le


Illustration 116

liquide prend d'abord une couleur olive puis brunâtre pour ensuite s'éclaircir et ne conserver qu'une couleur légèrement jaune. Si on y ajoute quelques gouttes de H_2O_2 la couleur jaune s'intensifie. Si dans l'éprouvette contenant le liquide bien jaune obtenu au départ du précipité ayant réagi avec l'acide chlorhydrique puis l'eau oxygénée on laisse tomber une lame de zinc, on obtient d'abord une mousse abondante puis, progressivement, le dégagement gazeux diminue tandis qu'apparaît un précipité blanc cassé qui se dépose peu à peu. Après plusieurs heures, on note l'apparition d'un nouveau précipité, orangé cette fois, qui se dépose par-dessus le précédent (Illustration 116).

- Dans la solution d'un arséniate alcalin acidulée par HNO_3 on verse une solution aqueuse de molybdate d'ammonium. Un précipité jaunâtre se forme, surtout à chaud. Le mieux, cependant, est de verser la solution d'arséniate dans la solution de molybdate.

Sels de tungstène :

- Le trioxyde de tungstène jaune obtenu par l'action de l'eau régale sur le tungstène, se dissout complètement dans l'ammoniaque même pas très concentrée. Si, à ce liquide transparent incolore, on ajoute progressivement du HCl concentré en évacuant les fumées blanches qui se forment, on obtient un précipité blanc jaunâtre qui finit par se colorer en bleu.

- Si on dissout le trioxyde de tungstène dans une solution de NaOH puis qu'on y ajoute un peu de poudre de zinc et qu'enfin on y fait tomber des gouttes de HCl concentré jusqu'à ce que NaOH soit neutralisé et que la poudre de zinc commence à mousser, tout le liquide se colore rapidement en bleu par formation d'un précipité fin de cette couleur. Ce précipité disparaît complètement par l'ajout de quelques gouttes de H_2O_2.

- Si on dissout le trioxyde de tungstène dans une solution de NaOH puis qu'on y ajoute une solution chlorhydrique de chlorure d'étain (II), il se forme progressivement un précipité gélatineux blanc sale qui devient finalement bleu.

Sels d'antimoine :

- Dans une solution chlorhydrique de chlorure d'antimoine on verse lentement de l'eau en mélangeant. Il se forme peu à peu un précipité blanc d'oxychlorure soluble dans un excès de HCl ou dans l'acide tartrique.

- Préparer une solution d'émétique, laquelle contient du tartrate d'antimoine. Les acides chlorhydrique, sulfurique et nitrique y engendrent des précipités de sous-sels d'antimoine qui se dissolvent dans un excès d'acide. Les bases peuvent agir de même mais tout dépend des concentrations en place. L'acide tannique précipite également. H_2S transforme la solution d'émétique en un beau liquide jaune or à rouge, selon concentration. Si dans ce liquide on ajoute quelques gouttes d'un acide minéral, il y a formation d'un précipité rouge de sulfure.

- Si, dans une solution alcoolique d'émétique on ajoute un peu de teinture d'iode, on observe un changement de couleur vers le jaune et si on laisse ensuite évaporer on a des cristaux d'iodure d'antimoine.

- Dans de l'ammoniaque, on verse peu à peu une solution chlorhydrique de chlorure d'antimoine. Il se forme un précipité blanc soluble dans HCl.

Arséniates et arséniures :

- Dans une solution d'un arséniate alcalin on verse lentement une solution de $AgNO_3$. Un précipité rouge brique apparaît. Il est soluble dans HNO_3 ou l'ammoniaque.

- On incorpore de l'anhydride arsénieux dans de l'acide chlorhydrique concentré. Le liquide devient jaune.

Sa composition semble variable. On peut considérer qu'il s'agit de chlorure d'arsenic qui se décomposera si mélangé à de l'eau.

Autres types de sels minéraux :

- Dans une éprouvette on verse une solution aqueuse de sulfate de cérium acidifiée par H_2SO_4. On ajoute deux ou trois gouttes d'ammoniaque diluée. Il se produit un léger louche blanchâtre. On verse ensuite un peu d'eau oxygénée. Un précipité rouge-orange d'hydroxyde cérique se forme.

- Dans une éprouvette on verse une solution aqueuse de sulfate de cérium acidifiée par H_2SO_4. On ajoute un peu d'une solution d'acétate d'ammonium. On observe qu'il y a décoloration. On ajoute ensuite progressivement de l'eau oxygénée. Il y a apparition d'une coloration puis d'un précipité brun-rouge.

- Dans une solution aqueuse d'un borate alcalin, on verse une solution de chlorure de baryum. On obtient un précipité blanc soluble dans les acides.

- Dans une solution aqueuse d'un borate alcalin, le nitrate d'argent donne un précipité dont la teinte peut varier du blanc au brun selon les concentrations.

- Dans les solutions hydrosolubles des sels de cuivre, zinc, plomb, cobalt, nickel ou manganèse, une solution aqueuse de tétraborate de sodium produit à chaque fois un précipité muscilagineux.
La même expérience, réalisée avec une solution chaude de perborate de sodium, donne des résultats cependant beaucoup plus visibles avec, dans la plupart des cas, des précipités colorés et un dégagement gazeux.

- On place un peu de siliciure de calcium dans une éprouvette et on verse ensuite HCl concentré. Il se forme progressivement de petites particules jaunes de sous-oxyde $Si_3H_3O_2$ qu'on appelait jadis silicon.

12.4. REACTIONS AVEC L'ACIDE NITRIQUE FUMANT

L'acide nitrique fumant a des propriétés bien particulières et mérite, pour la cause, un chapitre qui lui soit spécialement consacré.

Cet acide peut s'obtenir auprès de fournisseurs spécialisés ; mais comme sa conservation n'est pas sans poser divers problèmes et qu'on n'en utilise généralement que de très petites quantités par expérience, il est généralement plus commode, pour un laboratoire amateur ou scolaire, d'en préparer à mesure des nécessités selon le processus signalé page 69.

ATTENTION : DANGER !

TOUTES les expériences décrites dans le présent chapitre doivent nécessairement être réalisées sur de très faibles quantités de substances et en se protégeant au maximum, soit en se tenant à bonne distance, soit en se plaçant derrière un grand panneau de plexiglas épais.

- On verse quelques gouttes de HNO_3 fumant sur un gant de latex. Il change de couleur et « fond ». D'où l'inutilité de porter de tels gants pour se protéger de cet acide.

- Laisser tomber quelques gouttes de HNO_3 fumant dans un grand flacon rempli de H_2S. On observe une très brève inflammation peu spectaculaire après quoi du soufre se dépose sur les parois du flacon en même temps qu'il y a formation de NO_2 dans celui-ci.

- Laisser tomber quelques gouttes d'acide nitrique fumant dans un grand flacon rempli de SO_2 plongé dans un bain de glace. Des cristaux de sulfate de nitrosyle se déposent sur les parois.

- Si on verse de la poudre de magnésium dans de l'acide nitrique fumant, on observe une très vive réaction dégageant un panache de vapeurs rutilantes (Illustration 117).

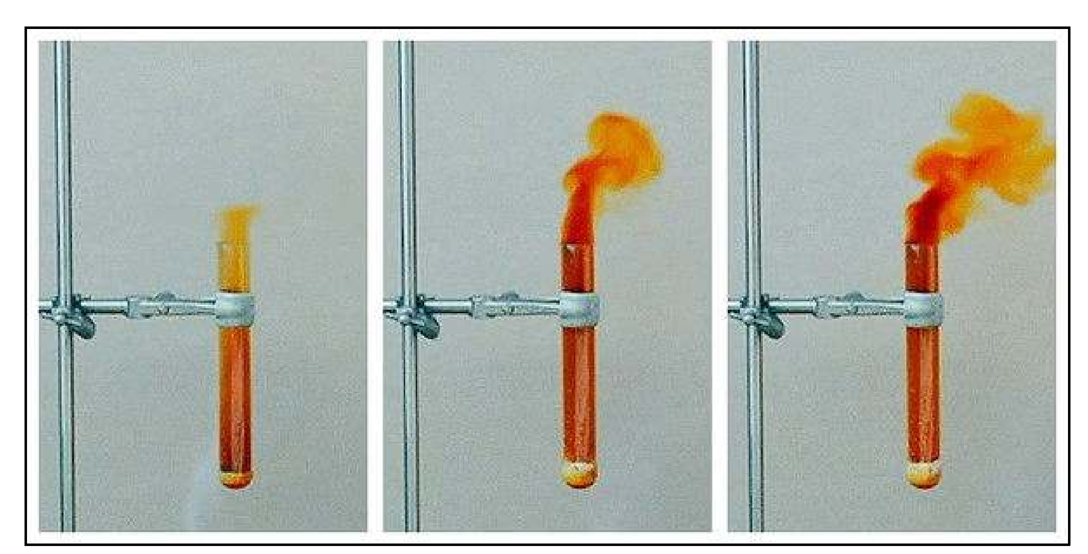


Illustration 117

- Laisser tomber une goutte de HNO_3 fumant sur quelques gouttes d'acétone déposées dans un creuset ou une nacelle en porcelaine : une explosion se produit. Elle est heureusement limitée en procédant comme il est dit ! Voilà une bonne raison de ne jamais conserver ces deux produits dans une même armoire, surtout s'ils sont contenus tous deux dans des bouteilles en verre.

- Dans une coupelle, laisser tomber deux ou trois gouttes de HNO_3 fumant sur une très faible quantité de formol : il se produit une explosion dangereuse avec dégagement de NO_2. Elle est, elle aussi, limitée compte tenu des quantités très faibles mises en oeuvre. Une expérience spectaculaire assez semblable peut être conduite avec le même acide non fumant (voir à ce sujet la page 213).

- Laisser tomber une goutte de HNO_3 fumant sur quelques gouttes d'une huile essentielle contenue dans une petite coupelle. Il y a inflammation.

- Laisser tomber quelques gouttes de HNO_3 fumant sur de la poudre de charbon de bois légèrement chauffée. Des particules de charbon incandescent sont projetées en tous sens.

- Laisser tomber quelques gouttes de HNO_3 fumant dans un peu de méthanol. Il se produit un très fort échauffement et parfois même l'inflammation de l'alcool. En conséquence, il ne faut employer qu'une très petite quantité d'alcool dans une coupelle.

- Laisser tomber quelques gouttes de HNO_3 fumant dans une coupelle dont le fond a été couvert de térébenthine sur une épaisseur de 2 mm. Il se produit une inflammation avec dégagement de fumée noire constituée de particules fines de carbone.

- Laisser tomber quelques gouttes de HNO_3 fumant sur de l'acide salycilique. On obtient une résine rouge qu'on lave ensuite à l'eau courante puis qu'on fait enfin bouillir dans un peu d'eau. Après refroidissement, des cristaux d'acide nitrosalycilique apparaissent.

- Sur un peu d'aniline pure déposée dans une petite coupelle, laisser tomber quelques gouttes de HNO_3 fumant. La réaction est très vive et peut même être explosive (se protéger derrière un écran de plexiglas). On observe une coloration bleue ou verte qui devient rapidement rouge par la chaleur dégagée. Si on ajoute un peu d'eau et qu'on laisse reposer, on trouvera une coloration jaune et un liquide bleu au fond de la coupelle. On a ainsi obtenu de l'acide carbazotique.
ATTENTION : La réaction avec l'acide nitrique ordinaire est moins rapide, mais d'autant plus traître et dangereuse. En effet, après un temps de latence pouvant inspirer la confiance, elle se déclenche souvent brutalement et elle peut être explosive. Pour l'exécuter, on mélange un peu d'aniline à l'acide et on fait très légèrement chauffer en se protégeant derrière un plexiglas. On observe un fort dégagement de vapeurs rouges et il se forme un corps jaune qui ressemble à du soufre gluant.

BRULURES CHIMIQUES

Le moment semble bien choisi pour mettre en garde contre certaines brûlures chimiques.

Aussi prudent soit-on, il n’est pas rare que des produits chimiques dangereux puissent entrer en contact avec la peau ou même les yeux. Il importe alors de **ne jamais paniquer** et de toujours savoir ce qu’il convient de faire d’urgence dans ces cas-là.

* * *

Les brûlures légères par acides et solutions alcalines se révèlent généralement par une sensation de picotement ou une démangeaison qui pousse à se gratter. Il faut être attentif à ces signes et aussitôt laver à grande eau la région touchée puis la baigner avec une solution de bicarbonate de soude dont on doit toujours disposer à portée de main. Si la brûlure n’est pas trop conséquente, la sensation de démangeaison doit alors cesser.

Deux brûlures par des acides sont particulièrement redoutables parce que, dans un premier temps, elles ne provoquent pas vraiment de douleur ou de chatouillement : ce sont les brûlures d’acide nitrique et d’acide fluorhydrique.

Mes lecteurs auront sans doute remarqué qu’aucune expérience avec de l’acide fluorhydrique n’est mentionnée dans le présent ouvrage. Ce produit est si dangereux qu’il doit en effet être banni d’un laboratoire amateur. Il présente en outre tant d’inconvénients possibles pour la verrerie qu’il faut être inconscient pour le manipuler dans un petit laboratoire. Il s’agit là en effet du produit utilisé pour la gravure sur verre et que des inconscients transportent désormais dans des bouteilles en matière plastique afin d’effectuer des « tags » particuliers en dépolissant des vitres. Lorsqu’il touche la peau, cet acide la pénètre et peut très bien attaquer les os sous celle-ci, ce qui peut entraîner une nécessaire amputation !

En ce qui concerne l’acide nitrique, on se montrera doublement prudent lors de sa manipulation en évitant que des gouttes de ce dernier coulent ou soient projetées. En cas de nécessité, cependant, on procédera au nettoyage comme pour les autres acides, c’est-à-dire en neutralisant à grande eau d’abord puis au bicarbonate ensuite. Ne pas hésiter à faire un « pansement » de poudre de bicarbonate humidifiée à conserver sur l’endroit touché par l’acide pendant une minute ou deux. Dans tous les cas, cependant, cet acide provoquera quand même une nécrose de la peau, celle-ci se matérialisant par un épaississement et un jaunissement avant rejet.

Les brûlures par acide sulfurique sont heureusement moins dangereuses et spectaculaires que celles connues sous le nom de « vitriolisation » et qui sont obtenues au moyen d’acide sulfurique fumant dont il n’a pas été question ici non plus en raison de sa dangerosité et de la difficulté de s’en procurer désormais. Les brûlures par l’acide ordinaire concentré doivent se traiter comme celles occasionnées par l’acide nitrique.

En cas de contact des yeux avec n’importe quel produit chimique, le premier réflexe doit être de noyer l’oeil dans une grande quantité d’eau. Ne pas hésiter à plonger toute la tête, yeux ouverts, dans un bassin d’eau ou un large évier, puis se rendre à l’hôpital.

Si du phosphore vient à entrer en contact avec la peau, noyer cet endroit d’eau jusqu’au moment où une autre personne pourra venir le nettoyer à l’aide d’un tampon imbibé de sulfure de carbone.

Certains produits chimiques ne provoquent pas de brûlures, mais des empoisonnements ou des intoxications. D’où la nécessité d’être prudent au point même, parfois, de porter un masque respiratoire spécial.

- Laisser tomber un peu d'acide nitrique fumant sur des cristaux d'acide tartrique. On obtient ainsi des cristaux d'acide nitrotartrique. On les dissout dans l'eau et on chauffe à 40°. Du CO_2 se dégage alors et il reste de l'acide oxalique.

- L'expérience qui va être décrite peut être, quant à elle, réalisée sur de plus grandes quantités de substances.
On prépare séparément dans trois flacons fermés 1 part d'acide sulfurique, 2 parts de benzène et 2 parts d'acide nitrique fumant. En refroidissant énergiquement par un mélange glace/sel et en agitant au moyen d'un appareil approprié, on fait couler lentement l'acide sulfurique dans l'acide nitrique. On obtient ainsi au final un liquide jaune qui ne dégage plus de vapeurs rutilantes. Ensuite, tout en continuant à refroidir énergiquement, on fait tomber goutte à goutte le benzène dans ce mélange au moyen d'un entonnoir à robinet. Chaque goutte produit comme une petite explosion et il se dégage à nouveau des vapeurs rutilantes toxiques. Veiller à ce que la température ne dépasse jamais 4°. Peu à peu, le liquide passe à l'orange puis au rouge après avoir pris une apparence jaune laiteuse au début. Cela fait, on verse la totalité de ce liquide dans une grande ampoule remplie d'eau distillée. On la ferme par un bouchon rodé et on la retourne lentement avant d'ouvrir le robinet pour permettre l'évacuation de la pression et le dégazage. On secoue l'ensemble qui devient peu à peu jaune citron. Lorsque le mélange semble homogène et qu'il n'y a plus de parties rouges, on referme le robinet et on place l'ampoule dans sa position naturelle pour laisser décanter. Deux couches se forment : l'une en haut limpide et jaune, l'autre en bas blanc-jaunâtre à la fois opaque et huileuse. On recueille la couche du bas qui est formée principalement de mononitrobenzène (également appelé, assez erronément, « essence de mirbane » car cela n'a rien d'une essence classique). Ce liquide est versé dans une nouvelle ampoule contenant de l'eau à laquelle on a ajouté de l'ammoniaque. On agit avec cette ampoule comme précédemment pour bien mélanger les deux liquides. A nouveau deux couche se forment, celle du bas contenant un nitrobenzène plus pur. Il est insoluble dans l'eau mais soluble dans l'éther, l'acide acétique concentré et l'acide sulfurique avec lequel il forme un liquide rougeâtre. Cette substance est utilisée en parfumerie et pour fabriquer l'aniline. L'expérience exige l'usage de benzène pur prévu pour laboratoire car du benzène impur pourrait conduire à l'apparition de produits dangereux car détonants.

Bien qu'elle soit un « grand classique », cette expérience ne sert pas à grand chose dans un laboratoire amateur. Elle relève plutôt de la simple curiosité de laboratoire et requiert de bonnes connaissances au niveau des manipulations.

12.5. REACTIONS SIMPLES AVEC DES SUBSTANCES ORGANIQUES

Naphtaline :

- Dans une solution alcoolique de naphtaline, verser peu à peu de l'acide picrique. Un précipité cristallin d'un beau jaune se forme.

- Sur de la naphtaline solide, on verse HNO_3 concentré en agitant. On obtient un liquide jaune.

- Dans une éprouvette large, dissoudre +/- 1/2 cm³ de naphtaline dans une hauteur de 1 à 2 cm de chloroforme. Y verser ensuite un peu de chlorure d'aluminium solide et sec. Ce dernier, sans se dissoudre d'abord, devient vert puis c'est tout le chloroforme qui, peu à peu, devient bleu-encre. Il s'est formé un dérivé de trinaphtylméthane.

- Dans un petit mortier en porcelaine, on écrase une boule de naphtaline puis on verse par dessus une quantité un peu moindre de chlorate de potassium en poudre et on mélange en agitant simplement le mortier. On verse ce mélange dans un bécher de 100 à 150 ml et on vide par-dessus 2 cm de HCl concentré. Une vive réaction s'ensuit avec dégagement d'abondantes vapeurs. A la fin, il reste une substance rougeâtre huileuse et un solide jaune.

Aldehyde formique ou Formol :

- Dans une éprouvette, on prépare un peu de liqueur de Fehling d'un bleu céleste puis on y verse un peu de formol. Rien ne se passe. On chauffe. De bleu le liquide devient vert. On laisse décanter. Une couche

jaune se dépose sous un liquide bleu. On décante en grande partie ce liquide puis on ajoute HNO_3 concentré. Le précipité disparaît aussitôt et le liquide, d'un beau bleu, se met à mousser.
Attention : la réaction peut assez brusquement s'emballer et projeter une partie du liquide hors de l'éprouvette étant donné le contact entre l'acide et une partie du formol n'ayant pas réagi. Si on veut éviter cet emballement, il faut filtrer et laver le précipité avant de le faire réagir avec HNO_3.

- On tapisse le fond d'un bécher (posé dans un grand plat en verre) d'une couche de 1 mm de permanganate de potassium puis on vide par-dessus 1 cm de formol (solution aqueuse de formaldehyde à généralement 35%). Après une seconde, une réaction brutale se produit. Une mousse noire s'élève et déborde souvent du flacon pour couler en dehors et s'y transformer en poudre noire de MnO_2. Cette expérience est dangereuse du fait qu'une importante quantité de formaldehyde (méthanal) est libérée. Or, ce gaz est extrêmement toxique et brûle les yeux. Il faut donc impérativement agir en plein air et avec vent contraire. On utilisa jadis ce procédé, rarement signalés dans des ouvrages de chimie, pour désinfecter radicalement des locaux. Il reste valable aujourd’hui mais nécessite, ensuite, une aération intense. Le port de lunettes enfermant les yeux est vivement recommandé.

- Dans une éprouvette de 2 cm de diamètre, on verse du formol sur deux centimètres de hauteur. On y laisse ensuite tomber, progressivement, de l'hydroxyde de potassium solide. A chaque ajout il y a une vive effervescence et le liquide s'échauffe. Il finit par devenir jaune. A faire en plein air !

Phénol :

- On prépare un mélange de Nitrite de K à 6% avec H_2SO_4 et on y ajoute du phénol. On obtient divers changements de couleur : brun, vert, bleu...

- Une solution aqueuse de phénol crée un précipité brun ou noir dans une solution aqueuse ou chlorhydrique de sels d'or.

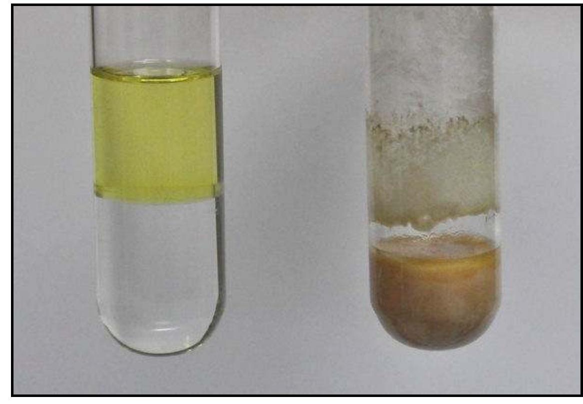
- Dans une solution aqueuse de phénol on verse goutte à goutte de l'eau de brome. Chacune produit un précipité blanc de tribromophénol, lequel se dissout ensuite complètement si on ajoute de l'alcool éthylique au liquide.

- Dans une dizaine de millilitres d’eau phéniquée, on verse quelques gouttes de H_2SO_4, on agite, puis on y laisse tomber des cristaux de nitrate de potassium. On obtient ainsi rapidement une liqueur de couleur cerise qui se modifie ensuite lentement pour passer au brun sale. Une forte odeur agréable est perceptible.

- De l’acide nitreux fraîchement préparé est versé sur du phénol. On obtient ainsi un colorant rouge.

- Dans une grande éprouvette, on verse une part d'ammoniaque fort concentrée puis quatre fois la même quantité d'eau. Ensuite, on verse une part d'eau de javel et, enfin, une part d'eau phéniquée. Le liquide verdit puis bleuit, surtout si on l'agite. On laisse ensuite reposer et il devient brun transparent tout en dégazant quand on l'agite.

- Dans une large éprouvette, on verse une solution assez concentrée de phénol dans le chloroforme. Par-dessus, on verse une solution concentrée de KOH. Il se forme deux couches non miscibles, celle du dessus devenant jaune citron en quelques heures (voir illustration 118).
Si on met la potasse dans l’éprouvette sous forme de pastilles, celles-ci deviennent roses puis l’ensemble du liquide prend cette couleur tout en tirant de plus en plus vers le brun. Ce précipité peut se solidifier puis ensuite se liquéfier à nouveau. Si on divise en deux parties cette substance et qu’on fait réagir sur chacune d’elles soit de l’eau, soit de l’acide sulfurique concentré, dans le premier cas on obtient un liquide transparent et, dans l’autre, un colorant liquide brun rouge.


Illustration 118

- Dans un petit erlemeyer, on met un peu de chlorate de potassium puis on y verse du HCl concentré. Lorsque les vapeurs jaunâtres ont cessé, on jette dans le flacon un peu de phénol. Nouvelle réaction avec, cette fois, dégagement de vapeurs rouges. Après repos, on observe la présence d'un corps jaune-rougeâtre : le quinon perchloré $C_{12}Cl_4 0_4$ d'apparence grasse si on l'écrase entre les doigts.

- Une solution de phénol dans l'alcool éthylique versée dans une solution aqueuse rose de permanganate de potassium la colore en moins d'une minute en jaune-brun.

- On verse de l'eau phéniquée dans une solution de nitrate acide de mercure. Très vite, d'incolore le liquide prend une belle coloration rouge violacé qui, progressivement, vire même au brun.

- On prépare deux éprouvettes et on y verse de l'eau phéniquée. On y ajoute quelques gouttes d'une solution aqueuse de chlorure ferrique. Le liquide prend une teinte violette. Dans la première éprouvette on ajoute alors de l'acide acétique. La coloration disparaît immédiatement. Dans la seconde éprouvette, on ajoute du glycérol. La couleur disparaît également, mais plus lentement.

- Dans une éprouvette, on vide un peu d'une solution aqueuse de phénol puis quelques gouttes de formol ou un peu de trioxyméthylène (formol polymérisé utilisé jadis par les vétérinaires). On mélange et, par-dessus, on verse goutte à goutte H_2SO_4 concentré. On observe alors l'apparition de grumeaux rouges et, bientôt, en agitant, toute la matière se teinte en rouge-cerise pour bientôt tourner au brun.

Résorcine :

- Dans une éprouvette, on verse un peu d'une solution aqueuse de résorcine puis, par-dessus, quelques gouttes de formol ou de trioxyméthylène en poudre. Enfin, on verse goutte à goutte H_2SO_4 concentré. Il se forme des grumeaux d'une belle teinte cerise.
Cette double expérience ainsi que la double expérience précédente, renvoient à ce qui a été dit en page 47 sur le réactif formolé des phénols.

- On prépare une solution aqueuse de résorcine, puis on y verse très lentement, en agitant, une solution aqueuse bien jaune de chlorure ferrique. Le liquide primitif vire progressivement au mauve puis ensuite au jaune-brun.

- On prépare une solution aqueuse de résorcine légèrement acidulée par H_2SO_4 et on la verse, par parts égales, dans deux éprouvettes différentes. Dans la première, on ajoute une solution de nitrate de potassium ou de sodium. Le liquide prend une teinte jaunâtre. Dans la seconde, on ajoute une solution de nitrite de sodium. Le liquide prend une couleur caca d'oie.

- On fait dissoudre une pointe de lancette de résorcine dans 1 cm^3 d'eau et, d'autre part, une pointe de lancette de chlorate de potassium dans 2 cm^3 d'eau. On verse 2 ou trois gouttes de la solution de chlorate dans une éprouvette, puis on ajoute 1 cm^3 de H_2SO_4. Le liquide devient jaune. Enfin, on fait couler sur le bord de l'éprouvette deux ou trois gouttes de la solution de résorcine. La teinte passe alors du jaune au vert très sombre allant jusqu'au violet/noir.

- La solution aqueuse de résorcine réagit avec l'eau de chaux en devenant jaune et même verdâtre ; mais c'est une réaction lente qui ne devient perceptible qu'après plus de dix minutes.

- Une solution aqueuse de résorcine à laquelle on a ajouté un peu d'ammoniaque se colore très progressivement en jaune-orange puis éventuellement en rouge (selon les concentrations) pour autant qu'elle soit en contact avec l'air. L'usage d'un agitateur à pales ou de type électromagnétique est ici intéressant pour accélérer le processus.

- On prépare une solution aqueuse de résorcine et on y fait couler, goutte à goutte, de l'eau de brome. A chacune d'elles se forme un précipité jaune de tribromorésorcine. Lorsque tout le liquide est rempli de ce précipité, on ajoute de l'alcool éthylique. Ce précipité s'y dissout et forme alors un beau liquide jaune doré.

- Dans une grande éprouvette, on verse une solution aqueuse assez concentrée d'un sel de zinc ; par exemple du sulfate. Progressivement, tout en mélangeant, on y verse de l'ammoniaque. Il commence par se former un précipité blanc qui, progressivement, se dissout dans un excès de réactif. On partage alors

en deux parties et, dans la première, on verse un peu d'une solution de résorcine dans l'alcool. On observe que, très progressivement, la couleur du liquide passe du jaune très clair au verdâtre puis au vert franc et, enfin, au bleu. Dans la seconde éprouvette, on verse également la solution alcoolique de résorcine puis on chauffe jusqu'à légère ébullition. On observe que le changement de couleur s'en trouve accéléré.
La même expérience peut être tentée en remplaçant la solution alcoolique de résorcine par une solution de résorcine dans l'éther. Dans ce cas-là, le changement de couleur est moins rapide encore.

Camphre :

- Dans une ampoule à robinet, on place du camphre et de l'acide nitrique concentré. En quelques minutes, le camphre est attaqué et une huile jaune surnage. On décante et on conserve l'huile. Si on lui ajoute de l'eau, l'huile se décompose et le camphre réapparaît.

Térébenthine :

- Dans un peu de térébenthine placée dans une coupelle, on fait couler goutte à goutte H_2SO_4 concentré. Il se forme d'abord un liquide huileux brun-rouge qui s'homogénéise peu à peu. On obtient ainsi du térébène.

- Dans un peu de térébenthine placée dans une coupelle, on laisse tomber quelques paillettes d'iode. Il y a comme une petite inflammation et il se forme des substances complexes dont une huile brune.

- On vide l'une sur l'autre des parts égales de térébenthine et d'acide chlorhydrique concentré. Les deux produits ne se mélangent pas mais il se forme rapidement, en bas, un liquide rose puis rouge brun. Il ne variera pas en quinze jours.

- Dans 8 parties d'essence de térébenthine, on fait couler 2 parties d'alcool éthylique, puis 2 parties de HNO_3 en mélangeant continuellement. Ce mélange est versé aussitôt dans un cristallisoir à fond bien plat et d'un diamètre suffisant pour que la couche du liquide soit assez mince. Bien verser les trois composants dans l'ordre qui est indiqué ici compte tenu du danger qu'il y a de mélanger, entre eux seuls, l'alcool et le HNO_3. Ce liquide va brunir pendant les jours qui suivent, l'odeur de térébenthine disparaissant peu à peu. Des cristaux de terpine peuvent apparaître vers le troisième jour...

Acide oxalique :

- On verse de l'acide hypochloreux fraîchement préparé sur de l'acide oxalique. Il se dégage du chlore et du CO_2 qui peut être reconnu par barbotage dans l'eau de baryte.

- Dans un ballon, on introduit un mélange d'acide oxalique et de MnO_2. Par un entonnoir à robinet, on y fait couler H_2SO_4 concentré et on recueille le gaz qui se forme dans de l'eau de chaux. Elle se trouble car il s'agit de CO_2.

- Si on verse de l'acide nitrique sur de l'acide oxalique sec solide, on obtient un liquide jaune à brun. Il faut parfois chauffer pour obtenir ce résultat.

- Dans une éprouvette, on prépare un peu d'eau céleste pas trop fortement colorée en mélangeant une solution faible de $CuSO_4$ et d'ammoniaque. On y ajoute ensuite un peu d'acide oxalique en poudre. La coloration va changer complètement pour devenir pratiquement noire.

Tannin ou acide tannique :

- On ajoute une solution de tannin à une solution de KOH. Le liquide se colore en jaune puis devient de plus en plus rouge à mesure qu'il absorbe de l'oxygène.

- Verser goutte à goutte une solution alcoolique de potasse dans une solution alcoolique de tannin/acide tannique. On obtient un précipité de tannate de potassium d'un aspect curieux qui se dissout aisément

ensuite dans l'eau.

- On prépare une solution aqueuse de tannin et on y verse H_2SO_4 concentré. Le liquide devient brun. Si on fait chauffer ce liquide, il se colore en rouge et du SO_2 s'en dégage.
Si on verse H_2SO_4 concentré sur le tannin en poudre, il se forme un solide brun qui, en étant chauffé, devient noir.

- Dans une solution aqueuse de tanin, on ajoute quelques gouttes d'une solution aqueuse de NaOH. Le liquide devient orange à rouge. On ajoute ensuite une solution de chlorure ferrique. On obtient ainsi un précipité rouge sang à brun-noir. Si on ajoute enfin HCl, le précipité disparaît.

Acide picrique :

- Dans une solution aqueuse d'acide picrique, on verse une solution aqueuse d'un sulfure alcalin avec excès d'alcali. On obtient ainsi de l'acide picraminique rouge (il faut parfois chauffer un peu). C'est une réaction si sensible qu'elle est capable de détecter 1/5600 d'acide picrique.

- Dans une solution aqueuse d'acide picrique, on verse une solution aqueuse de cyanure de sodium. De jaune, le liquide devient jaune plus foncé. Si on chauffe, il devient rouge.

- Si on dilue très peu d'acide picrique dans NH_4OH et qu'on ajoute une solution de cyanure de Na, on obtient également une teinte rouge qui fonce peu à peu surtout en chauffant. C'est également une réaction sensible car elle détecte 1/4000 d'acide picrique.

- Si on mélange de l'eau céleste à une solution d'acide picrique, on obtient un précipité jaune vert.

Acide pyrogallique :

SOLUTION ACQUEUSE D'ACIDE PYROGALLIQUE

Lorsqu'on utilise une solution d'acide pyrogallique, cette dernière doit être préparée juste au moment de l'expérience car elle absorbe rapidement l'oxygène et ne se conserve pas.

- Dans une large éprouvette, on verse moins de 2 ml d'acide nitrique concentré puis on y laisse tomber la pointe d'une lancette d'acide pyrogallique. La réaction est brutale et engendre un fort dégagement de vapeurs nitreuses rougeâtres. On agite un peu et on peut même très légèrement chauffer. De nouvelles vapeurs nitreuses vont se dégager. On souffle un peu d'air dans le tube pour décolorer celui-ci puis on y verse un peu d'eau. On constate que le liquide est jaune. Il s'est en effet formé de l'acide picrique

- Si on verse une solution d'acide pyrogallique dans une solution de sulfate ferreux, on obtient une coloration bleu indigo sans précipité.

- Si on verse une solution d'acide pyrogallique sur une solution de chlorure ferrique, la coloration passe du bleu au rouge brun sans précipité et selon concentration du sel ferrique.

- Dans une éprouvette, on prépare une solution assez claire de permanganate de potassium puis on y verse un peu d'acide pyrogallique et on agite. Le liquide devient brun.

- Si on verse une solution d'acide pyrogallique sur un lait de chaux, on obtient une coloration pourpre sans précipité.

- Si on verse une solution d'acide pyrogallique sur de l'eau de baryte, on obtient une coloration brune puis noire sans précipité.

- Dans une solution d’acide pyrogallique on fait couler une solution d’iode dans le chloroforme. On agite fortement à l’air. Le chloroforme s’évapore et l’iode se combine pour donner une coloration rouge.

- Dans une éprouvette étroite, on met plus ou moins 2 cm³ d'une solution concentrée d'acide pyrogallique puis on verse 2 cm³ d'une solution de KOH et on bouche immédiatement du doigt avant d'agiter. Il se produit une couleur rouge. On ouvre sur la cuve à eau et l'eau monte car l'oxygène de l'air s'est dissout dans le liquide.

- On prépare une solution d’acide pyrogallique et, séparément, une solution faible de cyanure de sodium. On mélange ensuite les deux. Le liquide prend une couleur jaune à rouge, selon les concentrations. On laisse reposer. Lentement, le liquide se décolore, sauf en surface. On agite alors vivement. Tout le liquide se colore à nouveau. L’opération peut être répétée deux ou trois fois, mais avec de moins en moins de succès.

- Dans une éprouvette, on place une solution de chlorure d'or puis on y laisse tomber très peu d'acide pyrogallique en poudre. Aussitôt le liquide, jaune au départ, devient brun

Acide tartrique :

- Dans 2 cm³ d’une solution faible d’acide tartrique fraîchement préparée, on verse quelques gouttes d’une solution de sulfate ferreux ammoniacal à 5% et quelques gouttes d’une solution de NaOH. Le liquide prend alors une teinte verte. On ajoute H_2O_2 et l’on obtient une coloration rouge brique causée par un précipité qui se dépose alors lentement.

Acide lactique :

- Dans une éprouvette, on verse 3 cm d’eau puis deux gouttes d’une solution de $FeCl_2$ et deux gouttes de HCl. La solution doit alors être légèrement jaune. On ajoute de l’acide lactique. La couleur jaune s’intensifie.

- Dans une éprouvette, on fait un mélange de dioxyde de manganèse et d'acide lactique. On ajoute ensuite de l'acide sulfurique ou de l’acide chlorhydrique et on agite. Après un moment, le mélange commence à mousser. En chauffant légèrement, la réaction s’amplifie ; le mélange mousse davantage et se colore en jaune puis brun puis noir. On peut constater qu'il se dégage du CO_2 et on perçoit, outre une odeur caramélisée, une odeur de formol.

- Dans une éprouvette, on verse un peu d'acide chromique en solution concentrée. Par-dessus, à l'aide d'une pipette, on verse goutte à goutte de l'acide lactique. Le mélange mousse énormément et devient complètement noir. On peut aisément vérifier que du gaz carbonique se dégage. Il se forme également de l'acide acétique.

Acide benzoïque :

- Quelques gouttes de HCl dans une solution d'acide benzoïque y produisent un précipité fin et blanc qui est soluble dans l'éther.

- Dans une solution de benzoate d’ammonium ou de sodium, on verse un peu d’une solution de chlorure ferrique. Il se forme un précipité de couleur chamois-saumon, de benzoate ferrique.
Le même précipité peut être obtenu d’une manière un peu plus complexe. Pour ce faire, on commence par préparer une solution d’acide benzoïque dans l’eau chaude (afin d’augmenter la solubilité de l’acide). On verse ensuite de l’ammoniaque en excès afin d’être certain de bien neutraliser l’acide puis on porte à ébullition pour éliminer le NH_3. On laisse refroidir et on ajoure le chlorure ferrique. Le précipité obtenu est bien différent du précipité rouge brique que donne l’ammoniaque dans le chlorure ferrique.

Acide salicylique :

- Dans une solution d'acide salicylique on verse quelques gouttes d'une solution de chlorure ferrique.

Aussitôt le liquide se colore en violet. Si on ajoute un peu d'un acide minéral, cette coloration disparaît.

- Une solution aqueuse d'acide salicylique additionnée de quelques gouttes d'eau de brome forme un précipité d'abord jaune et qui devient ensuite rapidement blanc.

- Dans deux éprouvettes on fait un mélange de bicarbonate de sodium et d'acide acétylsalicylique, secs tous les deux. Dans la première on introduit un peu d'eau. Le mélange commence à mousser. On fait chauffer la seconde. Bientôt il se forme un produit noir et visqueux tandis que se dégage une odeur acétique.

Indigo et carmin d'indigo :

- On prépare une solution pas trop foncée de carmin d'indigo. On y fait couler lentement de l'ammoniaque. De bleue, la solution devient verte.

- On prépare une « solution » aqueuse d'indigo (en fait un mélange eau-indigo insoluble). On y verse une solution de chlorate de potassium acidifiée par HCl. L'indigo se décolore.

- On verse HNO_3 concentré sur un peu de poudre d'indigo. La réaction est vive et il se dégage des vapeurs rutilantes. En fin d'expérience, il reste une poudre blanche.

Aniline :

L'aniline fut et reste à la base de nombreux colorants synthétiques. Voici quelques expériences qui permettent d'obtenir avec elle des colorants simples.

- Dans une éprouvette, on verse quelques gouttes de HNO_3 concentré puis une pointe de spatule de chlorate de potassium. On agite et on laisse ensuite tomber une goutte d'aniline. On obtient une forte coloration bleue. Attention : si on inverse le processus en commençant par mettre l'aniline puis l'acide et enfin le chlorate et que l'on augmente les proportions, on risque d'obtenir une réaction brutale avec flamme. Dans ce cas, on obtient une sorte de précipité noir qui se dissout dans l'alcool amylique.

- Sur quelques gouttes d'aniline on verse 1 ml de H_2O et 1 ml de H_2SO_4 puis, ensuite et lentement, une solution d'un chlorate. Si une coloration bleue n'apparaît pas de suite, ajouter un peu de H_2SO_4.

- Dans un bécher, on prépare un mélange d'une solution aqueuse de ferricyanure de potassium et d'acide chlorhydrique. On y verse ensuite goutte à goutte de l'aniline. Les premières gouttes semblent disparaître dans le mélange en laissant une légère fumée derrière elles. Puis, ensuite, chaque goutte engendre l'apparition de taches vertes qui virent bientôt vers le bleu.

- Dans un peu d'aniline, verser du mélange sulfochromique . On obtient un précipité très rouge, puis violet et bleu.

- Dans une large éprouvette, on fait couler deux bons centimètres d'anhydride acétique. Par-dessus, on verse un demi centimètre d'aniline et on mélange un peu. Il se produit un échauffement très important et tout le liquide prend une coloration brun-rouge. Lorsque le liquide s'est refroidi, on perçoit encore l'odeur de l'anhydride. On verse une nouvelle quantité d'aniline. Le même résultat est obtenu. On reversera autant de fois d'aniline qu'il faudra pour que, après l'échauffement considérable de la matière, celle-ci, en se refroidissant, se concrétise complètement en une masse cristallisée rougeâtre d'acétaniline, laquelle est employée dans la fabrication de nombreux médicaments. Elle est soluble dans l'eau.

- Dans +/- 3 cm^3 d'aniline, faire tomber une solution concentrée de bichromate de K. Agiter fortement et longtemps. Des boules noires, non miscibles, se forment. Il s'agit d'une substance colorante appelée noir d'aniline.
L'expérience peut également se réaliser avec un peu d'aniline mélangée à quelques gouttes de H_2SO_4. Il se forme alors un précipité blanc qui disparaît ensuite lorsqu'on verse un bichromate dilué. Au lieu de boules noires on obtient dans ce cas une sorte d'encre très noire.

- On mélange une solution aqueuse d'anhydride chromique avec de l'aniline et on agite. Selon le degré

de concentration de la solution, on obtient un liquide dont la couleur varie du vert caca d'oie au brun sale, voire même au noir.

- Si, dans un mélange d'eau avec quelques gouttes d'aniline on verse de l'hypochlorite de sodium, on obtient un précipité mauve.

- Dans un peu d'hypochlorite de sodium (eau de javel) on fait tomber quelques gouttes d'aniline. On obtient un précipité rouge brique qui se transforme rapidement en gouttelettes huileuses d'un bleu-noir. Si on procède à l'inverse, en versant eau de javel dans l'aniline, la coloration devient de suite bleue.

- Dans une grande éprouvette, on verse deux ou trois cm³ d'eau d'aniline qu'on alcalinise fortement par NaOH. On y verse ensuite de l'hypochlorite de Na. On obtient ainsi une coloration rouge brique. On verse ensuite de l'éthanol. La coloration vire au mauve-bleu.

- Si on prépare un mélange d'eau d'aniline avec de l'eau phéniquée et qu'on y ajoute un peu de NaOH, l'ajout d'hypochlorite produit un précipité bleu très sombre qui, s'il est chauffé, donne un liquide bleu encre.

- Dans une solution de sulfate de cuivre concentrée, on verse de l'aniline. Un précipité vert se forme.

- Dans une solution d'hypobromite de sodium préparée juste avant l'expérience, on fait couler un peu d'aniline. On a un précipité orangé pouvant aller jusqu'au rouge (rouge Kermès).

- Sur un peu d'aniline, on verse de l'acide nitreux fraîchement préparé. On obtient ainsi un colorant rouge.

- Dans une large éprouvette, on verse 3 cm en hauteur d'une solution de nitrite de sodium et, par-dessus, quelques gouttes d'aniline. On agite vivement afin d'obtenir une émulsion gris-jaunâtre. Ensuite, on trempe un mince agitateur en verre dans l'acide sulfurique et après l'avoir laissé égoutter on s'en sert pour agiter l'émulsion. La présence de cette légère acidification suffit à provoquer une réaction : on obtient un liquide d'un beau jaune soleil au-dessus duquel viennent surnager de petites gouttes d'aniline qui n'ont pas réagi.

- Dans une éprouvette, on verse quelques gouttes d'acide nitrique concentré, puis quelques gouttes d'une solution de nitrite de sodium et, enfin, une goutte ou deux d'aniline. On obtient une couleur rouge, surtout à chaud.

- Dans une éprouvette, on verse quelques gouttes d'acide nitrique concentré puis une goutte ou deux d'aniline et, enfin, après avoir un peu agité (il peut se former un léger nuage blanc) un peu d'hypochlorite de sodium. On obtient ainsi une coloration bleue ou verte.

- Sur quelques gouttes d'aniline déposées dans un tube à essais, on verse de l'eau bromée. Il y a d'abord une sorte de précipité laiteux qui très vite s'éclaircit. Il s'est formé de la tribromaniline.

- Sur un peu d'aniline dans une éprouvette, faire couler une solution de chlorure d'étain chlorhydrique. On obtient un précipité blanc ressemblant à une couche plastique. On peut le dissoudre dans Hcl.

Hydroquinone :

L'hydroquinone, qui se présente en paillettes douces au toucher, fut d'un usage fréquent jadis pour développer des épreuves photographiques. Après avoir été utilisée longtemps par des dermatologue, elle fut ensuite beaucoup employée par les personnes à peau sombre afin d'éclaircir cette dernière par action sur la mélanine. Cet usage abusif a fait que cette substance est aujourd'hui interdite dans tous les produits cosmétiques et qu'il est désormais difficile de s'en procurer. C'est une substance très réductrice qui peut donner une série d'expériences intéressantes. Toutes celles décrites ci-dessous sont à réaliser à l'aide d'une solution aqueuse assez concentrée.

- Dans la solution concentrée rendue basique par l'ajout d'un peu de bicarbonate de soude, on laisse tomber goutte à goutte une solution d'iode dans de l'eau additionnée de KI. A chaque goutte qui tombe, l'iode qui se forme disparaît aussitôt en agitant et la solution prend une couleur de plus en plus jaune.

- Dans la solution concentrée, on fait tomber goutte à goutte une solution aqueuse de permanganate de

potassium. Chaque goutte se décolore instantanément par agitation tandis que la solution vire progressivement au jaune.

- Dans la solution concentrée, on laisse tomber des gouttes de chlorure ferrique. Chacune donne une traînée verte de sel ferreux puis disparaît tandis que la solution devient progressivement jaune. Un test réalisé à l'aide de sulfocyanure de potassium montre que le précipité obtenu désormais n'est pas le même que celui qui serait obtenu avec un sel ferrique.

- Dans la solution concentrée, on verse un peu d'une solution aqueuse de chromate de potassium puis une ou deux gouttes d'acide sulfurique. Là encore on obtient des changements colorés.

- Dans la solution concentrée, on verse un peu d'une solution aqueuse de nitrate d'argent. Lentement se forme un trouble gris qui évolue peu à peu en un précipité devenant de plus en plus sombre jusqu'à devenir noir.

- Dans la solution concentrée, on verse un peu d'acétate cuivrique. Le liquide devient jaune or. Si on ajoute un peu de HCl, on obtient alors une couleur vert émeraude. En revanche, si on fait chauffer la solution jaune or on obtient une solution rouge brique d'oxyde cuivreux avec tache jaune sur le verre de l'éprouvette.

- On fait dissoudre cette fois un peu d'hydroquinone dans 3 à 4 cm^3 d'alcool puis on ajoute une solution de NaOH. Aussitôt le liquide jusque-là incolore vire à l'orange.

Fuschine

- On prépare une solution aqueuse rose de fuschine. On y verse un peu d'ammoniaque diluée. Le liquide devient incolore. On y verse ensuite de l'acide chlorhydrique. Le liquide se colore en jaune tirant sur le brun.

Albumine (blanc d'oeuf) :

- Dans du blanc d'oeuf, on incorpore un mélange de 1 volume H_2SO_4 + 2 volumes d'acide acétique. On obtient une coloration rouge.

- Dans du blanc d'oeuf, on ajoute 1 cm^3 de KOH en solution aqueuse à 10%. Ensuite, on y fait tomber goutte à goutte une solution de $CuSO_4$ à 1%. On obtient une coloration rouge.

- Sur du blanc d'oeuf, on verse une solution de nitrite ou de nitrate mercurique. On obtient un précipité blanc qui devient rouge à chaud.

Thymol :

- Dans une éprouvette, on verse une quantité de cristaux de thymol grande comme un quart de pois et on la dilue dans +/- 20 ml d'eau en chauffant légèrement si nécessaire. Cela fait, on ajoute un peu d'ammoniaque puis, enfin, un peu d'eau de javel (d'hypochlorite de sodium). Lors de l'ajout de javel, le liquide jaunit. En l'agitant, il prend une autre couleur, tirant vers le vert puis le bleu. Si on le laisse reposer, la couleur peut redevenir jaune. Il suffit alors d'agiter à nouveau pour qu'elle repasse au vert-bleu. Si on chauffe ce liquide, il devient beaucoup plus foncé, puis, laissé au repos, prend une teinte cerise tout en dégageant une odeur résineuse agréable.

- Dans une éprouvette on dissout un peu de thymol dans une solution de NaOH. On verse ensuite celle-ci très progressivement dans une solution aqueuse relativement concentrée d'iode et d'iodure de potassium. Il se forme alors un précipité rouge-brun d'iodothymol, une substance soluble dans l'éther, le chloroforme ou le sulfure de carbone. Attention : si l'on verse trop de la solution de thymol-NaOH l'iodothymol ne se forme pas et le liquide devient rapidement incolore.

- Dans un mortier en porcelaine, on broie un peu de thymol avec de l'hydroxyde de sodium puis on verse un peu de chloroforme par-dessus. On obtient ainsi une solution violette.

- On dissout moins d'un gramme de thymol dans un centimètre cube d'acide acétique glacial et on y ajoute trois gouttes de H_2SO_4 puis une goutte de HNO_3. Aussitôt, le liquide se colore en bleu canard. Avec le temps, il passe à l'orange tandis que l'éprouvette se remplit de NO_2.

Autres substances organiques :

- On prépare une solution aqueuse concentrée de tartrate sodico-potassique. On y verse progressivement de l'acide acétique. Il se forme un précipité cristallin et blanc qui se dissout dans l'ammoniaque qu'on rajoute en dernier lieu.

- On prépare une solution concentrée d'urée. On y verse lentement HNO_3 concentré. Parfois, en fonction de la concentration, il faut agiter un moment pour que se forme le précipité blanc de nitrate d'urée. Selon la concentration, on peut également parfois observer un dégagement de CO_2. Le nitrate d'urée obtenu est blanc et peu soluble dans l'eau froide et l'alcool, mais soluble dans l'eau bouillante.

- Dans une grosse éprouvette, on verse une solution saturée de glucose. On prépare ensuite une solution de permanganate contenant un poids de ce produit égal à celui du glucose utilisé. Etant donné que le permanganate n'est pas fortement soluble dans l'eau, il faut éviter de travailler au départ avec une trop grande quantité de glucose. On verse la seconde solution sur la première, en agitant fortement. Il y a élévation de la température et formation lente ou rapide, selon les quantités utilisées, de dioxyde de manganèse qui se prend en une masse gélatineuse.

- Dans un flacon qu'on fermera à l'aide d'un bouchon dont le vissage ne sera que très partiel, on met un tiers d'acétone, un tiers de sulfure de carbone et un tiers d'ammoniaque concentrée. Il est inutile d'agiter. Rapidement, il se forme deux couches, l'une laiteuse et l'autre rosée. Puis le rose devient de plus en plus orange-rouge tandis qu'une troisième couche se forme de la même couleur. Après 24h, des gouttelettes huileuses se sont formées et des cristaux jaunes d'un hydrogénosulfure complexe apparaissent.

- Dans une éprouvette, on verse deux ou trois centimètres d'eau puis une pincée de gomme arabique et on agite fortement. On obtient un liquide jaunâtre d'aspect grumeleux qui tapisse même les parois de toute l'éprouvette. On ajoute un peu de HCl. Aussitôt, l'acide réagissant sur les gummates, le liquide devient limpide, tout en restant jaunâtre. On verse ensuite une bonne quantité d'alcool éthylique et on agite. Tout le liquide devient blanc car l'arabine est précipitée. Très légère, elle finit par flotter à la surface du liquide.

- Dans une éprouvette où l'on a mis 2 cm^3 de H_2SO_4 concentré, on verse deux gouttes d'essence de lavande et on agite. Tout le liquide prend aussitôt une coloration d'un beau rouge.

- On verse un peu de lait entier dans un flacon. Ensuite, par-dessus, on verse lentement du vinaigre et on agite. On voit peu à peu le liquide devenir grumeleux puis laisser déposer un solide blanc qui est la caséine.

- Dans une solution aqueuse de sulfate de quinine, on ajoute de l'eau de chlore puis, ensuite, de l'ammoniaque. On obtient ainsi un beau liquide transparent de couleur vert émeraude ou bleu canard, selon les concentrations. Cette coloration persiste dans le temps.

- Dans une solution très faible de sulfate de quinine on verse trois ou quatre gouttes d'eau de brome afin que le liquide prenne une couleur jaune pâle. On ajoute alors progressivement de l'ammoniaque en excès. Le liquide prend alors une teinte entre le bleu et le vert, en fonction des concentrations.

- Dans une solution aqueuse de sulfate de quinine on verse un peu d'eau de baryte. Il se forme aussitôt un précipité laiteux que l'ajout d'eau de chlore fait immédiatement disparaître.

- Dans une éprouvette où l'on a placé un peu d'hydrate de terpine, on verse lentement H_2SO_4 concentré en agitant. On obtient ainsi un liquide rouge assez consistant. Si on le verse ensuite dans une autre éprouvette contenant cinq ou six fois plus d'eau, une substance résineuse blanche précipite. Cette substance se dissout dans l'acétate d'éthyle, nécessaire, parfois, pour nettoyer l'éprouvette.
On refait la même expérience, c'est-à-dire que l'on verse de l'acide sulfurique concentré sur de l'hydrate de terpine ; puis, cette fois, on ajoute un peu de sucre vanillé. On obtient une couleur violette due à la réaction de la vanilline (vanille artificielle).

- On remplit de jus de tomate assez liquide 1/3 d'une éprouvette à pied non graduée de 3 à 4 cm de diamètre. Par-dessus, lentement, on verse 1/3 d'eau de brome bien concentrée. On agite lentement sur toute la hauteur du liquide, soit à l'aide d'une baguette en verre que l'on fait tourner le long de la paroi de l'éprouvette, soit à l'aide d'un agitateur magnétique. Progressivement, diverses couleurs apparaissent, allant du bleu au jaune en passant par le vert. Au final, après un certain temps, le liquide devient complètement jaune-verdâtre (illustration 119).

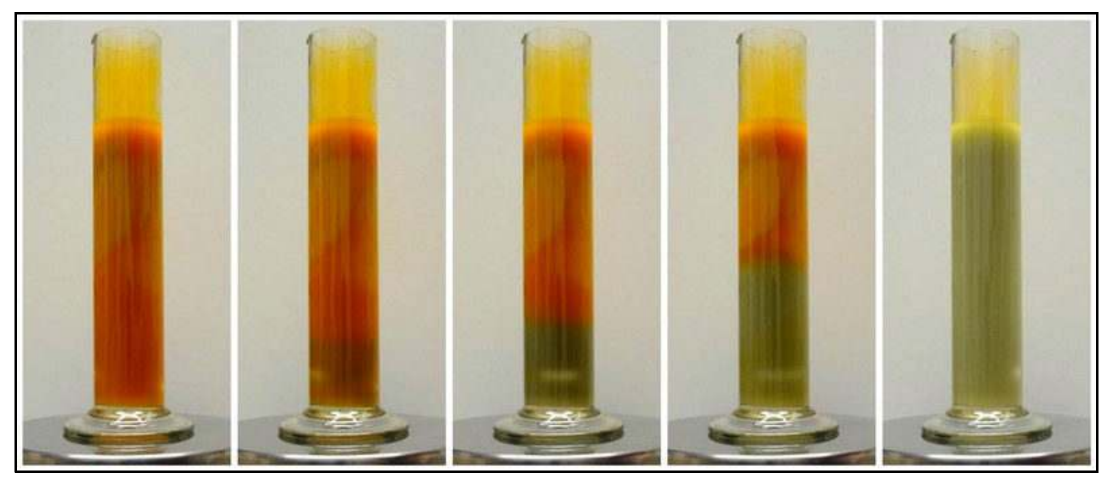


Illustration 119

- On mélange du coton à une solution assez concentrée de NaOH. Le coton vire au jaune et devient pâteux. On obtient ainsi une combinaison nommée l'alcali-cellulose. Placée en vase clos avec du CS_2 et périodiquement agitée, cette combinaison durcit tandis que des gouttes huileuses adhèrent aux parois du flacon. Au bout de quelques jours, on peut constater que cette substance réagit très violemment avec l'acide nitrique. Le flacon sera vidé puis rincé à l'acétone et, enfin, avec de l'acide nitrique concentré. Après quoi il pourra être lavé normalement.

- Une série d'expériences intéressantes et amusantes peuvent être réalisées avec des fleurs colorées. Elles furent jadis particulièrement étudiées par le chimiste Filhol. On savait depuis longtemps que le gaz SO_2 ou sa dissolution aqueuse (H_2SO_3) avait pour propriété de décolorer instantanément certaines fleurs qui, une fois exposées à nouveau à l'air, reprenaient parfois progressivement leur couleur primitive. Filhol utilisa pour sa part de l'éther mélangé d'un peu d'ammoniaque. Il constata ainsi que beaucoup de fleurs rouges, roses ou violettes devenaient instantanément vertes dès qu'elles étaient plongées dans ce mélange particulier. Les fleurs jaunes, en revanche, n'étaient pas modifiées. Un Italien, Gabba, réalisa de son côté d'autres expériences en utilisant simplement des vapeurs ammoniacales ou d'acide chlorhydrique. Il obtient ainsi des changements de couleurs nombreux, de même que des changements d'arômes. Gabba signala également des modifications de coloration de fleurs lorsque celles-ci étaient touchées par de l'acide nitrique. Il y a dans tout ceci tant de possibilités qu'il faut laisser à chacun le soin d'expérimenter et de découvrir en s'émerveillant car ce sont là des expériences sans risque (jamais en effet on n'a signalé de fleur ayant explosé !).

- On verse une goutte d'acide nitrique dans la paume de la main ou sur un doigt. On attend deux secondes avant de rincer à l'eau puis de rincer à nouveau à l'eau bicarbonatée. Dès le lendemain, une tache jaune bien nette apparaît, surtout visible sur une personne de race blanche. Par la suite, la tache durcit et, enfin, une couche de peau morte se détache complètement en larges lambeaux tandis qu'une peau neuve apparaît. La couleur jaune de la peau est due à la formation d'acide picrique. Cette particularité peut être utilisée pour se débarrasser de certaines anomalies dermiques. Elle exige évidemment prudence et savoir-faire.

12.6. QUELQUES EXPERIENCES PARTICULIERES

- Dans un flacon pouvant être bouché à l'aide d'un bouchon à vis, on prépare de l'eau régale. Lorsque celle-ci a pris une teinte jaune dorée, on y verse du sulfure de carbone puis on ferme incomplètement le

flacon à l'aide d'un bouchon à vis, laissant ainsi aux gaz la possibilité de s'évacuer. On agite périodiquement en laissant reposer dans un endroit frais. Le liquide se colore progressivement en rouge sang tandis que des boules rouges insoluble s'accumulent au fond.

- Dans une éprouvette, on verse plus ou moins trois centimètres d'alcool éthylique puis 5 mm de sulfure de carbone. Enfin, on y verse une quantité grosse comme un pois de NaOH et on agite. Le liquide s'échauffe et devient rapidement jaune canari. Il s'est formé du xanthogenate de sodium. Si, dans ce liquide jaune, on verse une solution aqueuse de sulfate de cuivre il se produit un précipité dont la couleur peut varier, selon les concentrations, du jaune canari au jaune brunâtre.
Si, dans la même solution jaune, on verse une solution aqueuse d'acide molybdique, il se forme un précipité rose qui devient progressivement mauve avant de tomber au fond de l'éprouvette.

- Voici une expérience qui ne peut manquer d'intriguer... On commence par préparer une solution aqueuse concentrée d'acide borique. Il faut, pour cela, s'y prendre des heures à l'avance et agiter régulièrement le flacon. En parallèle, on prépare une solution aqueuse à 50% de glycérine. Au moment de commencer l'expérience, on ajoute quelques gouttes de phénolphtaléine dans chacun des flacons et on constate que les deux liquides restent incolores. Ensuite, on ajoute quelques gouttes d'une solution de NaOH dans le flacon de glycérine afin de teinter fortement le réactif coloré puis on verse peu à peu la même solution de NaOH dans la solution d'acide borique jusqu'à ce que cette dernière prenne la même teinte que la solution de glycérine. On se trouve donc désormais en présence de deux solutions nettement alcalines. On les mélange alors et on constate que le liquide obtenu redevient complètement incolore. A chaque étape, on a soin de mesurer précisément le Ph des solutions. De quoi avoir une surprise... En fait, le mélange de ces deux solutions alcalines forme de l'acide boroglycérique !

- Dans un flacon de 250 ml pouvant être bouché hermétiquement, on verse 1/3 d'eau, deux cuillers à café d'hydroxyde de calcium et un demi centimètre de haut de sulfure de carbone. On bouche et on place sur un agitateur magnétique que l'on fait tourner pendant plusieurs minutes à plus de mille tours/minute. Cela fait, on laisse reposer 24h. Le liquide prend une couleur rosée puis de plus en plus orange tandis que l'odeur de sulfure de carbone diminue fortement. Si on prélève un peu du liquide orangé et qu'on le chauffe il laisse un résidu solide orange.

- On mesure très précisément une certaine quantité d'alcool absolu et la même quantité d'eau. Les deux liquides sont ensuite versés dans un flacon jaugé dont la jauge est égale à la somme arithmétique des deux volumes mesurés. On constate que ce mélange n'atteint pas le trait de jauge et on doit donc en conclure que, dans ce cas, il y a eu contraction du volume total de liquide. Se méfier, par conséquent, de certaines idées toutes faites : le volume total occupé par deux liquides mélangés entre eux n'est pas nécessairement égal à la somme mathématique des deux volumes de départ ! Combien de gens le savent ?
Le même type d'expérience peut être réalisé en versant un volume d'acide sulfurique concentré dans un même volume d'eau et en observant, de surcroît, l'important dégagement de chaleur que cette opération engendre.

- On prépare une solution saturée de NaCl dans l'eau et on en remplit deux éprouvettes aux 2/3. Dans la première, on verse de l'alcool et dans la seconde du HCl concentré. Dans l'une et l'autre le NaCl se précipite de sa solution. On secoue chacune des éprouvettes pour bien mélanger. Dans l'éprouvette à HCl les cristaux sont assez gros et tombent rapidement. Dans l'autre ils sont très fins et tombent lentement.

Voici comment réaliser un enchaînement de modifications importantes de l'apparence d'un liquide. Une telle expérience peut parfaitement servir d'introduction à un cours de chimie.
Préparer une solution de carbonate de Na et en verser 3 à 4 cm dans une éprouvette longue et large ou un long tube qui aura été fermé d'un côté par un bouchon. On y versera successivement, jusqu'à formation de précipités bien visibles ou de disparition de ceux-ci, les solutions suivantes :
- du nitrate d'argent –> couleur marron
- de l'hydroxyde de sodium –> noir
- du chlorure de sodium –> blanc (éviter de le laisser trop longtemps exposé à la lumière)
- de l'ammoniaque –> la solution deviendra limpide
- du bromure de sodium –> nouveau précipité blanc jaune
- du thiosulfate de Na –> la solution redeviendra limpide
- de l'iodure de sodium –> nouveau précipité jaune
- du sulfure de sodium –> précipité noir

- Voici une expérience qui peut expliquer un principe de coloration des tissus. Il s'agit de colorer du coton ou de la laine en formant des précipité dans les fibres mêmes de ces tissus. On peut montrer également que cela ne fonctionne pas avec des fibres synthétiques.
Prendre trois béchers. Dans le premier on met de l'acide acétique dilué. Dans le second une solution de sulfate ou chlorure ferreux. Dans le troisième une solution de ferrocyanure de potassium. On trempe un carré d'étoffe blanche dans le premier puis dans le second et enfin dans le troisième. Le carré d'étoffe ressort alors avec une belle couleur bleue (bleu de Prusse). Laisser sécher.
Prendre deux béchers. Dans le premier on place une solution d'acétate de plomb fortement acidulée. Dans le second une solution de bichromate de potassium. On trempe un carré de tissus blanc dans le premier puis dans le second. Il ressort du second coloré en jaune éclatant. Laisser sécher.

- Voici comment transformer du papier filtre : tremper 5 à dix secondes un carré de papier filtre dans H_2SO_4 concentré puis le placer dans un petit bécher contenant de l'eau ammoniaquée. L'en retirer et faire sécher. Une fois sec, ce papier filtre sera transformé en papier parchemin. Si, au sortir de H_2SO_4, on trempe le papier dans de l'eau pure, il se détruit en se carbonisant.

- Beaucoup d'expériences ont un caractère exothermique, c'est-à-dire qu'elles produisent un dégagement de chaleur plus ou moins important. D'autres, plus rares, ont un caractère endothermique, c'est-à-dire qu'elles absorbent des calories et semblent donc produire du froid. Un exemple simple est celui de l'éther versé sur la main : le liquide capte des calories nécessaires à son évaporation et produit donc une sensation de froid . Certaines substances, rien qu'en se dissolvant, produisent un abaissement de température. C'est le cas du chlorure d'ammonium lorsqu'on le dissout dans l'eau. Certains mélanges produisent un abaissement de température assez considérable, comme par exemple le mélange glace pilée + chlorure de calcium (voir l'additif 4). Un abaissement de température peut également être obtenu en mélangeant intimement, à sec, 5 parts d'hydroxyde de baryum avec 2 parts de sulfocyanure d'ammonium et en pulvérisant ensuite un peu d'eau sur ce mélange. Idem avec l'hydroxyde de baryum et le nitrate d'ammonium. En utilisant des quantités suffisamment importantes de ces réactifs, on peut même faire geler une légère couche d'eau.

12.7. REACTIONS SPECTACULAIRES

D'un point de vue psychologique et pédagogique, il est clair qu'une réaction chimique spectaculaire est plus susceptible qu'une autre de capter l'attention des élèves et de faciliter sa mémorisation. Cela peut être une source d'engouement pour l'étude de la chimie. Voici une série d'expériences du genre qui sont aisées à réaliser. Mais avant de parler d'elle, qu'il me soit permis de dire un mot au sujet de l'une d'entre elles qui est peut-être, littérairement parlant, la plus célèbre de toutes.

L'expérience dite du « volcan de Lémery » a souvent été signalée comme spectaculaire dans de nombreux traités de chimie ou même des ouvrages de vulgarisation scientifique. Les auteurs qui en ont parlé comme d'une manipulation classique et fréquente se sont généralement contentés de dire qu'un mélange humide de poudre de fer et de soufre rassemblé en un tas s'échauffe de lui-même au point que l'ensemble finit par se combiner brutalement en éjectant pas mal de matière et de vapeur d'eau, un peu comme le ferait un volcan. Certains auteurs se sont à peine montrés plus précis en ajoutant que l'eau versée sur le mélange de fer et de soufre devait être chaude au départ. L. Houllevigue dans *L'Evolution des Sciences* (Paris -1855) a expliqué que Lémery (1645 - 1715) avait en quelque sorte tenté de comprendre et d'expliquer les manifestations volcaniques en enterrant le fameux mélange qui se serait alors comporté comme un véritable volcan. B. Bourdoncle, dans ses *Dix-sept Histoires de la Chimie* (Paris - 2003) a affirmé que pour réussir son expérience Lémery devait jeter une braise dans le sommet du mélange enterré. Or, tout cela est faux en partie ou en totalité car plus que probablement aucun de ces auteurs n'essaya jamais de reproduire l'expérience de Lémery ou, s'ils le firent, ils eurent honte d'avouer qu'ils l'avaient ratée ! Le fait certain est en effet que s'ils avaient réussi cette expérience ils n'auraient pas manqué de stipuler les conditions hors normes nécessaires à sa réalisation. C'est sans doute en recourant à des textes de première main que dans son ouvrage *Chemical Experiments* (Plusieurs éditions autour de 1845), G. Francis put détailler l'expérience que le chimiste Lemery effectua pour étonner ceux qu'il voulait intéresser à la chimie. Il employa près de 13 kgs de soufre et 13 kgs de fer (28 livres impériales pour chacun des deux constituants, cette livre correspondant à 453 gr actuels) qu'il mélangea d'eau chaude afin de former une pâte homogène qui fut enfuie à 60 cm de profondeur dans le sol pour commencer à y réagir. Et ce n'est qu'au bout de 12 à 14 heures seulement que la terre se trouva soulevée par des jets de cendres jaunâtres ! G. Francis souligna l'importance d'enterrer la

masse afin que la chaleur puisse agir au maximum et ajouta qu'il n'était pas prudent de rester dans les parages immédiats après dix heures de temps.
A vrai dire, la combinaison du fer et du soufre peut être réalisée beaucoup plus facilement, mais elle n'est alors aucunement spectaculaire. On prend deux parts de poids identique de soufre en fleur et de poudre de fer. Le fer doit être d'abord lavé à l'éther puis par HCl pour en ôter toute trace de graisse et de rouille. Sitôt bien débarrassé de toute trace de HCl, on le mélange avec le soufre et une petite quantité d'eau chaude afin de former une pâte épaisse qu'on tasse en forme de cône et qu'on dispose de manière à ce qu'elle ne se dessèche ni ne se refroidisse rapidement. Ensuite, il suffit (!) d'attendre... parfois fort longtemps et pour ne rien voir d'extraordinaire. En effet, cette combinaison est très progressive.
Une manière plus spectaculaire de faire se combiner le fer et le soufre consiste à faire un mélange intime et sec de 7 parts de poudre de fer et 4 de fleur de soufre. On touche celui-ci avec un fil de fer rouge. Une vive incandescence se produit et toute la masse se prend en un bloc de sulfure de fer.

- Un autre « volcan » bien connu des laboratoires est celui qu'on peut obtenir en enflammant du dichromate d'ammonium solide disposé en un petit tas conique. Il suffit d'enflammer la pointe à l'aide d'une allumette et la combustion se propage en tous sens en envoyant des flammèches rougeoyantes tandis que se dégage de l'azote et qu'il reste une fine poudre de sesquioxyde de chrome occupant un espace bien plus important que le cône de départ.

- Voici, en quelque sorte, un volcan liquide... On prend un bécher de 100 ml dans lequel on verse un peu moins d'un centimètre l'acide nitrique du commerce. Ensuite, par-dessus, on verse la même quantité d'alcool éthylique à 90-95° et on s'éloigne rapidement. Des bruits secs se font peu à peu entendre, accompagnés de dégagements gazeux. Tout le bécher s'en trouve secoué et peut même en conséquence se déplacer par bonds. Enfin, les claquements secs deviennent plus nombreux et rapides puis, finalement, des vapeurs rutilantes s'élèvent du flacon dans lequel le liquide semble entrer brusquement en éruption en jetant en tous sens des projections (voir illustration 120).
Attention : il faut attendre que la réaction soit complètement calmée et noyer d'eau à distance avant de récupérer le flacon. C'est une expérience qui doit se faire à l'air libre, sur une dalle en béton pouvant être tachée, et JAMAIS avec de l'acide nitrique fumant. Toujours employer un flacon à large goulot comme un bécher et ne pas approcher au début, car la réaction met un certain temps à se mettre en route.



Illustration 120

DEUX ACCESSOIRES DE PROTECTION TRES UTILES

Il peut arriver que certaines réactions produisent des projections en tous sens.

Un premier accessoire de protection précieux dans ces cas-là peut être aisément obtenu auprès d'un vitrier. Il suffit de lui commander une petite plaque carrée en verre percée en son centre d'un trou rond d'un diamètre de 2 à 3 cm par lequel on pourra verser un liquide ou laisser tomber un solide. Cette plaque pourra être déposée par-dessus un flacon type bécher de manière à le recouvrir. Elle arrêtera déjà un bon nombre des projections pouvant surgir du flacon.

Un second accessoire de protection peut être aisément fabriqué. Il suffit d'acheter dans un magasin de bricolage une plaque en matière plastique transparente qu'on munira de « pieds » au moyen d'équerres métalliques fixées à sa base. Cet écran mobile sera découpé au préalable à la taille qui paraîtra la plus adéquate afin de pouvoir aisément passer les bras de part et d'autre de ses bords latéraux dans le but d'effectuer une manipulation. Un tel écran, monté sur des charnières fixées au plafond peut également être prévu pour être abaissé entre le laborantin et sa paillasse durant une expérience ou préalablement à celle-ci.

- Dans une éprouvette, on place quelques pastilles de KOH et on verse ensuite de l'acide acétique glacial. Au début il ne se passe rien, puis de petites explosions se font entendre avec, parfois, des projections. La réaction est assez imprévisible et exige donc de la prudence à toutes ses étapes.

- Dans un petit erlenmeyer de 100 ml rodé (ou une simple bouteille de pharmacien fermant bien), on fait dissoudre, à chaud, autant d'acétate de sodium que possible. Il ne faut pas s'étonner : une quantité importante d'acétate est nécessaire. Quand le mélange est bien saturé, on bouche et on laisse refroidir. Quand le flacon est bien froid, on y laisse tomber un fragment d'acétate de sodium ou on touche le liquide avec une baguette de cuivre. La totalité du liquide se solidifie alors, la réaction se propageant de proche en proche à vitesse constante et avec production d'une forte chaleur. On pourra reproduire à nouveau cette expérience en faisant réchauffer le flacon et en ajoutant au besoin un peu d'eau puis de l'acétate. Dans l'enseignement, on conservera un tel flacon pour le réutiliser chaque année, ce qui évitera de gaspiller l'acétate.

- On verse 25gr d'acide sulfurique concentré dans 50 gr d'alcool éthylique absolu. Verser lentement en refroidissant sous l'eau courante ou par un bain d'eau glacée. On place ce mélange dans un ballon de 500 ml puis on y verse 50 gr d'acide butyrique et on mélange un peu. On voit apparaître de nombreuses petites bulles ou, parfois, le mélange se met à bouillir d'un coup. Deux couches de réfringence différentes se séparent. Il s'est formé du butyrate (butanoate) d'éthyle qui sent l'ananas et qui, pour la cause, est utilisé dans l'industrie alimentaire et certains cosmétiques. L'addition d'acide sulfurique n'est pas nécessaire ; le mélange d'acide butyrique et d'alcool suffit. Mais dans ce dernier cas, il faut chauffer.

- On mélange 1 part d'alcool méthylique avec 1 part de H_2SO_4 en versant lentement l'acide dans l'alcool tout en refroidissant énergiquement. On place ce mélange dans un ballon puis on y verse 3 parts d'acide butyrique, on mélange rapidement et on attend. Parfois on observe un bouillonnement et en d'autres occasions le liquide se trouble lentement. Deux couches apparaissent. Au-dessus on a du butyrate (butanoate) de méthyle à l'odeur de pomme utilisé comme arôme tant dans l'industrie cosmétique qu'alimentaire.

- Par broyage dans un mortier de porcelaine ou d'acier, on prépare un mélange intime de 30 gr de MnO_2 + 9 gr d'amidon. Un second mélange de 30 gr de H_2SO_4 avec 15 gr d'alcool éthylique est préparé en versant lentement l'acide dans l'alcool et en refroidissant constamment (sous eau courante ou bain eau/glace). On mélange enfin le tout dans un ballon ou, mieux, une poire à décanter dont on ne fixe pas le bouchon. Le formiate d'éthyle, à odeur de rhum, se forme à froid. Il est utilisé dans l'industrie alimentaire comme arôme, mais également comme solvant de l'acétate de cellulose (anciens négatifs photographiques, pellicules cinés ainsi que certains flacons).

- Dans un bécher de 100 ml, on place 1 ou 2 cm de CS_2. On y vide d'un coup sec une même quantité d'une solution concentrée de KOH dans l'alcool propylique. La totalité se prend en une masse jaune-rosâtre plastique qui se lave aisément dans l'eau ensuite.

- Pendant 24h, on laisse digérer 3 boules de naphtaline dans 150 ml de H_2SO_4 concentré. Le liquide vire peu à peu au bleu puis au brun. On verse ensuite ce liquide dans un erlenmeyer (qu'on pourra nettoyer plus tard plus aisément qu'un ballon). Enfin, par petites cuillerées, on ajoute du bichromate de potassium et on agite à chaque fois. Chaque addition de bichromate provoque une élévation de température, un peu de mousse et une légère fumée blanche. Dès que l'on se rend compte que la réaction s'amplifie fortement, qu'il y a des signes d'ébullition du liquide et que la fumée devient plus dense, on pose immédiatement l'erlenmeyer sur une dalle de béton et on s'en éloigne. Bientôt, c'est un geyser de fumée blanche qui jaillit en même temps qu'une mousse noirâtre remplit le flacon. Ce dernier sera ensuite nettoyé à l'eau d'abord puis enfin à l'eau régale.

- Dans une longue éprouvette (+/- 30 cm) on verse 2 cm³ de formol et, par-dessus, 1,5 cm³ de HNO_3 concentré mais non fumant. Le liquide devient assez rapidement jaune puis la réaction s'emballe : il y a ébullition apparente, projections de gouttelettes et dégagement de vapeur d'eau, de CO_2 et de NO_2. En fait, il y a formation d'acide formique qui se décompose. En faisant varier la concentration de HNO_3 et les quantités réciproques d'agents réactifs, on fait évidemment varier la violence de la réaction. Si on utilise de l'acide nitrique fumant, comme décrit plus haut, il faut alors travailler sur de très petites quantités et préférer une coupelle en porcelaine.

- On fait dissoudre de la potasse caustique dans de l'alcool éthylique. On mélange ensuite cette solution à du chloroforme en excès. La solution s'échauffe peu à peu puis se met à bouillir tandis que du formiate

de potassium blanc se dépose et que du chlorure de potassium se dilue dans le liquide.

MEFIANCE ET PRUDENCE

Certaines réactions chimiques spectaculaires ont besoin, pour se produire, d'un temps de latence durant lequel rien ne semble se passer. Ce sont peut-être les réactions les plus dangereuses car l'opérateur, croyant que l'expérience a raté, peut être tenté au bout d'un moment, de se saisir du flacon réacteur et, même, de l'approcher de ses yeux. Ce sont là des « réflexes » à proscrire. Dans de tels cas, si vraiment on pense que le temps limite est dépassé et qu'il ne se produira rien, il vaut mieux faire basculer le flacon à l'aide d'une longue perche, en se tenant à distance, et « noyer » ensuite les substances sous le flot d'un grand seau d'eau si, du moins, l'eau ne risque pas elle-même de réagir avec elles. Si c'est le cas, on utilise en lieu et place d'eau du sable fin bien sec dont on conservera toujours un petit seau à portée de main.

- Verser de l'aniline dans un petit creuset en porcelaine et ajouter quelques gouttes de HNO_3 ordinaire. Fumées blanches. Si HNO_3 est concentré, la réaction est très vive et il peut y avoir explosion.

- Dans un bécher, on verse du sucre en poudre puis, par-dessus, du H_2SO_4 concentré. On agite très rapidement avec une baguette en verre jusqu'à former une pâte et on abandonne sur un support résistant à la chaleur. Au bout d'une seconde ou deux, la matière se met soudain à gonfler en charbonnant et sort même du bécher. Pour nettoyer ce dernier, on retire le plus gros au couteau, on rince, on frotte avec du papier essuie-tout et on achève à l'acétate d'éthyle.
Cette réaction qui fait les délices de Youtube peut cependant s'effectuer également en milieu liquide et, dans ce cas, elle peut même être considérée comme encore plus spectaculaire. Dans un bécher, préparer 50 ml d'une solution saturée de sucre et dans un autre préparer 50 ml de H_2SO_4 concentré. Vider en même temps ces deux flacons dans un grand bécher haut et étroit de 500 ml. La carbonisation produit une forte mousse noire qui débordera largement du flacon qui, pour la circonstance, sera posé sur un support aisément lavable après-coup.

- Dans un bécher de 250 ml, on place du glucose en poudre, puis, par-dessus, du pentoxyde de phosphore (anhydride phosphorique) très avide d'eau. On mélange bien les deux poudres à l'aide d'un agitateur en verre puis on laisse tomber sur celles-ci deux ou trois gouttes d'eau. Aussitôt la matière gonfle et devient charbonneuse en produisant fumées et poussières de carbone. Elle sort toujours du bécher sous forme d'un gros serpent de carbone très léger. Pour récupérer à neuf le flacon, il faut ramasser le plus gros avec du papier essuie-tout, nettoyer ensuite la matière grasse avec de l'acétate d'éthyle, puis utiliser éventuellement de l'acide chlorhydrique.

- Dans une capsule en porcelaine, on place un peu de H_2O_2 à 33%. On y laisse ensuite tomber de l'arsenic en poudre. Selon les quantités en jeu, soit il y a ébullition progressive, soit inflammation. Un très gros dégagement de chaleur est noté. Si H_2O_2 est en excès, tout l'arsenic passe à l'état acide et se dissout.

- Dans un verre à pied, on place une couche de chlorate de potassium surmontée de 5 à 6 cm d'eau ainsi qu'un morceau de phosphore gros comme un demi petit-pois. Par un long tube en verre (au moins un mètre) incliné à 45° et terminé par un entonnoir, on fait couler très lentement quelques gouttes de H_2SO_4 puis encore quelques-unes et ainsi de suite. A chaque fois que H_2SO_4 rencontre le chlorate il se forme du bioxyde de chlore qui enflamme le phosphore sous l'eau. Bien qu'elle soit bien contrôlée par la couche d'eau sui coiffe les substances réactives, cette expérience reste dangereuse et doit être menée avec lenteur et précaution, d'où l'importance de la longueur du tube amenant l'acide (éloignement du laborantin).

- Dans une petite coupelle en porcelaine, on place une demi cuillerée à café de chlorate de potassium et on le noie à l'aide d'alcool éthylique. A l'aide d'une pipette, on verse quelques gouttes d'acide sulfurique concentré dans le liquide. Une réaction vive se produit et l'alcool se colore en jaune verdâtre, tandis que du bioxyde de chlore se dégage. A chaque ajout d'acide, la même chose se produit.

ATTENTION : il ne faut pas ajouter trop d'acide à la fois car il pourrait y avoir inflammation et de dangereuses projections.

- Sur une brique, on place en un petit tas un mélange intime de parts égales de soufre en fleur et de poudre de cuivre. On enflamme au chalumeau. La flamme se propage rapidement à l'ensemble qui devient compact et noir. On a obtenu du sulfure de cuivre.
On peut obtenir de la même manière du sulfure d'aluminium mais la réaction est moins évidente.

- Dans un mortier, on écrase du charbon de bois de manière à l'obtenir en poussière fine puis on le mélange avec du permanganate de K lui aussi préalablement et séparément réduit en poussière fine. On mélange les deux en les remuant légèrement dans le fond d'une coupelle puis on enroule cette poudre, sans la presser, dans un papier filtre ou essuie-tout de manière à former un tube fin dont les deux extrémités seront entortillées. On pose sur une brique et on allume une des extrémités. Lorsque le mélange est touché, il y a combustion vive avec, parfois, petites étincelles.

- On remplit au tiers un bécher d'une solution de chlorure stanneux dans HCl et on place celui-ci au milieu d'un autre, nettement plus grand, le tout étant posé sur un agitateur magnétique en fonctionnement. Dans le chlorure, à l'aide d'une burette à robinet, on fait tomber lentement et goutte à goutte du HNO_3 concentré. En tombant, les gouttes font entendre un petit bruit. Puis du gaz rouge se dégage. Enfin, il y a emballement et le liquide peut sortir du bécher. Voilà pourquoi on l'a placé dans un autre afin d'éviter que l'agitateur soit touché par les sels complexes d'étain qui se forment alors.

- On prend un petit flacon de 100 ml doté d'un col rodé normalisé et fermé par un bouchon en verre entouré d'une bande de téflon. On y verse +/- 30 gr de brome puis 10 à 12 gr de soufre en fleur. Ce dernier disparaît rapidement et le liquide prend la même odeur repoussante que le chlorure de soufre. On ajoute ensuite 25 à 30 ml de CS_2 et on sépare en deux parties. La première est versée dans un bécher de 100ml et la seconde dans un bécher semblable où l'on avait mis, au préalable, un petit morceau de phosphore. On agite ce second bécher pour provoquer la dissolution du phosphore dans CS_2. Enfin, prudemment, à l'aide d'une pipette, on ajoute goutte à goutte de l'ammoniaque dans chacun des deux béchers. Une réaction très vive s'ensuit. Le liquide entre en ébullition et répand d'abondantes vapeurs. La réaction est encore plus vive dans le second bécher où il peut même se produire une inflammation.

- Dans une coupelle en porcelaine, on place un peu de trioxyde de chrome (III) (anhydride chromique). Par-dessus, on verse un peu d'alcool éthylique. La réaction est brutale : il y a formation d'oxyde de chrome vert.
Si on remplace l'alcool par de l'acétate d'éthyle, la réaction demande un certain temps pour s'amorcer, mais le résultat est le même.
On obtient encore un résultat semblable en saupoudrant l'anhydride de soufre et en chauffant directement ; mais c'est moins spectaculaire qu'avec l'alcool.

12.8. SOURCES DE FEU OU EXPLOSIONS

Chaque année des adolescents (ou même des enfants !) tentent de fabriquer des « pétards » ou des « carburants de fusée » en utilisant des substances courantes qu'ils mélangent selon des recettes très approximatives qu'ils se transmettent de bouche à oreille ou qu'ils trouvent sur des sites Internet. Et, pour beaucoup d'entre eux, cela tourne au drame : ils y perdent la vue, des doigts ou même la vie. Il ne faut jamais oublier que rien n'est plus exaltant, pour un être humain, que de tenter de découvrir ce qu'il a conscience qu'on cherche à lui dissimuler. Dès lors, plutôt que d'essayer de cacher ces choses, il peut être bénéfique d'expliquer clairement aux jeunes les dangers de certaines expériences et en particulier celles concernant la préparation des mélanges explosifs. L'essentiel est surtout de leur faire comprendre que de très petites quantités de substances peuvent déjà fournir de bruyantes explosions ou d'importantes projections et qu'il faut donc toujours agir avec une extrême prudence, d'autant plus que certains mélanges sont particulièrement sensibles aux chocs et à l'échauffement qui peuvent survenir au cours même de leur préparation. Voici donc quelques « recettes » à utiliser avec prudence et modération pour montrer ou découvrir le monde dangereux des mélanges explosifs. Appliquées comme elles sont décrites ici, les expériences qui vont suivre seront très spectaculaires mais bien moins dangereuses que certaines choses qui se trouvent désormais librement sur Internet ou dont parlent de manière imprécise des amateurs qui se croient à tort éclairés. Je commencerai, en bonne logique, par les « recettes » faisant appel à du désherbant très ordinaire (chlorate de soude) ou à des pastilles

désinfectantes pour la gorge (chlorate de potassium).

AVIS AUX « APPRENTIS ARTIFICIERS »

Les amateurs d'explosifs et d'explosions comprendront, en lisant ce qui suit, que je n'ai donné là que des « recettes » de manipulations certes spectaculaires, mais qui dans la pratique ne peuvent pas servir à grand chose pour fabriquer de gros pétards ou, pire, des bombes artisanales. Les « apprentis artificiers » qui voudraient confectionner des « engins » au départ des descriptions contenues ici seraient généralement leurs premières (et dernières) victimes !

Dans beaucoup d'ouvrages de chimie, on trouve des descriptions ou des informations qui semblent permettre de fabriquer des explosifs stables aisément transportables comme par exemple le fulmicoton (ou nitrocellulose). Cependant, on se rappellera de ce que j'ai dit en début d'ouvrage : nombreuses sont les descriptions d'expériences qui sont imprécises, lacunaires ou même erronées. Et cela est aussi vrai concernant l'obtention de matières explosives stables. Dès lors, si l'on tient à sa propre vie, ce n'est pas non plus dans les manuels de chimie qu'il faut aller chercher des méthodes précises pour fabriquer de gros pétards ou des bombes artisanales !

- Dans une petite coupelle en verre, disposer un mélange poudreux intime de chlorate de potassium + soufre, sucre, amidon ou sciure de bois (choisir un de ces quatre derniers et non les quatre ensemble !). Effectuer ce mélange en l'agitant très doucement et brièvement en tenant la coupelle au bout d'une longue pince. Laisser ensuite tomber sur ce mélange quelques gouttes de H_2SO_4 concentré. L'ensemble s'enflamme vivement. Cette inflammation, en elle-même, n'est pas dangereuse ; c'est la préparation qui l'est car ce mélange, comme d'autres du genre, peut exploser par compression ou simple frottements entre ses composants au moment de l'agitation !

- L'expérience suivante conduit à expliquer comment se fabriquaient les allumettes anciennes : faire une pâte très solide d'un mélange d'amidon et de chlorate de potasse (mettre très peu d'eau). Y tremper des bâton de bois et laisser sécher. Si ce bout enduit est plongé dans H_2SO_4, il y a inflammation.

- Sur une brique ou une pierre plate, placer un petit mélange intime (mais pas tassé) de chlorate de sodium (désherbant intégral) + sucre (le sucre peut être remplacé par de la farine ou de la sciure de bois). Ce mélange ne devra pas être supérieur à la taille d'un gros pois. Donner un choc à l'aide d'un marteau. Le mélange explose, comme un pétard. Il est prudent, ici comme en d'autres occasions du même genre, de porter des protections pour les tympans.

- Sur une pierre réfractaire creusée en son centre, placer un mélange intime de sucre en poudre et de chlorate de potassium. Disposer ce mélange non tassé en ligne plutôt qu'en tas (une ligne de 5 cm sur 0,5 cm est suffisante). Ce mélange sera réalisé en l'agitant très brièvement. Eviter absolument, ce faisant, de comprimer ses particules car le mélange est sensible aux chocs et à l'échauffement par simple frottement des particules entre elles. Savoir également qu'il peut réagir spontanément avec certains métaux et qu'il ne faut donc utiliser que des récipients en verre, en porcelaine ou en terre réfractaire. Toucher le mélange avec une longue tige métallique portée au rouge. Une inflammation vive avec flamme très blanche se produit tout en dégageant beaucoup de fumée.

- Réaliser un mélange intime de poudre de zinc avec la moitié de son poids de fleur de soufre. Placer ce mélange dans une nacelle de porcelaine ou sur une brique. Le toucher à l'aide d'un fil de cuivre porté au rouge dans la flamme d'un chalumeau tenu éloigné. L'inflammation est brutale. Si un peu de ce mélange originel est porté dans la flamme sur une tige de cuivre, il y a inflammation très brève de couleur verte. Ce même mélange détone s'il est posé sur une pierre en un tas gros comme un pois et frappé à l'aide d'un marteau.

- Un mélange de zinc en poudre et de chlorure de manganèse explose si on le chauffe. A réaliser avec une très petite quantité de substance dans une micro-éprouvette (5 à 7 mm de diamètre interne et 5 à 8 cm de long) qui sera sacrifiée.

- On prépare une pâte assez compacte faite de poudre de zinc, de kieselgurhr et de tétrachlorure de carbone. On la place en l'étirant dans un petit plateau de porcelaine et on l'enflamme à un bout à l'aide d'un chalumeau. Cette pâte brûle alors de bout en bout en dégageant de fortes fumées blanches et laisse un résidu cendreux.



Illustration 121

- Dans une coupelle, on mélange par parts égales, du soufre en fleur, du carbone pulvérisé et de l'iodate de potassium. On en fait un tas sur une brique et on le touche à l'aide d'un fil d'acier chauffé préalablement au rouge dans la flamme d'un chalumeau. Le mélange s'enflamme en produisant de belles vapeurs d'iode de couleur mauve qu'il faut éviter de respirer (illustration 121).

- Dans une coupelle, on place un mélange intime de 4g de nitrate d'ammonium + 1 g de chlorure d'ammonium dont les composants ont été finement pulvérisés séparément au mortier. On saupoudre le tout de poudre de zinc. On laisse tomber quelques gouttes d'eau. Il y a inflammation, forte chaleur et fumées.

- Dans un creuset en porcelaine, on mélange intimement 4 gr de phosphate de calcium avec 2 gr de poudre de magnésium. On fait ensuite chauffer le creuset, ouvert, sur un trépied en se tenant à distance de deux à trois mètres, le but étant d'obtenir un phosphure de magnésium capable de réagir avec l'eau pour former de la phosphine. Il est prudent d'incliner légèrement le creuset de telle sorte que son ouverture soit à l'opposé des observateurs. Après que la substance se soit légèrement boursouflée, il devrait y avoir une vive incandescence et formation du phosphure. Pour ma part j'ai constaté une forte explosion qui a envoyé tout le contenu du creuset à plusieurs mètres de distance. A ne surtout pas tenter avec davantage de matière !

- Dans une coupelle en porcelaine, on place un peu de nitrate de potassium, un peu de soufre et un peu de sulfure d'antimoine Sb_2S_3. Tous trois doivent être en poudre fine. On les mélange en agitant un peu la coupelle et en évitant les chocs. Puis, après avoir rassemblé ce mélange en inclinant la coupelle, on l'enflamme à l'aide d'une tige en cuivre chauffée au rouge. La combustion est vive, avec une flamme très blanche et éclairante. Lorsque celle-ci est terminée, il reste dans la coupelle des traces de couleur rouge (illustration 122).

Illustration 122

- Une goutte d'une solution de SO_2 dans l'ethanol est déposée sur un petit tas (gros comme un pois) de chlorate de K. Il y a explosion.

- Ecraser séparément, au pilon de porcelaine, du NaCl puis du permanganate de K et en déposer un peu dans le fond d'un creuset en les remuant légèrement pour obtenir un mélange intime. Sur ce mélange, on fait tomber un peu de H_2SO_4 à l'aide d'une pipette et on se recule aussitôt. Un gaz brun va s'échapper et la réaction va s'emballer donnant un abondant nuage noir de MnO_2 très fin.

- On prend une éprouvette de +/- 30 cm de longueur et d'un diamètre de 15 à 18 mm qu'on fixe verticalement à l'aide d'un pied et d'une pince. On y verse d'abord de l'acide sulfurique concentré sur deux centimètres de hauteur. Ensuite, en utilisant une pipette dont l'extrémité touche la paroi interne de l'éprouvette, on fait couler de l'alcool éthylique à 94° sur l'acide. L'alcool arrivant lentement sur l'acide en suivant la paroi interne de l'éprouvette ne se mélangera pas à l'acide. On verse ainsi l'alcool sur quatre centimètres de hauteur. Enfin, après avoir placé un écran protecteur, on laisse tomber dans l'éprouvette un grain gros comme un pois cassé de permanganate de potassium. Aussitôt, on voit qu'une réaction se produit à la surface de séparation des deux liquides. Il se forme de l'heptoxyde de dimanganèse qui produit des étincelles en oxydant l'éthanol en CO_2. Il y a également formation d'ozone. Lorsque la réaction est entamée, on fait en sorte que le local soit plongé dans l'obscurité et on attend. Progressivement, on entend des bruits secs parfois accompagnés d'étincelles plus ou moins fortes (illustration 123). Cette réaction peut durer plus de vingt minutes. Après ce temps, on peut transporter l'éprouvette sans la secouer jusqu'à un endroit où elle pourra être inclinée et se vider progressivement dans une terre absorbante. Attention lorsqu'on penche l'éprouvette car la réaction peut reprendre assez vivement. Il faut ensuite noyer à grande eau.
REMARQUE : Lorsqu'on introduit du permanganate dans H_2SO_4 pur à zéro° il se produit une coloration verte due à de l'anhydride permanganique et il se sépare une substance oléagineuse se réunissant en un liquide brun. Ce mélange est instable et explosif. Il détone systématiquement à 40°.

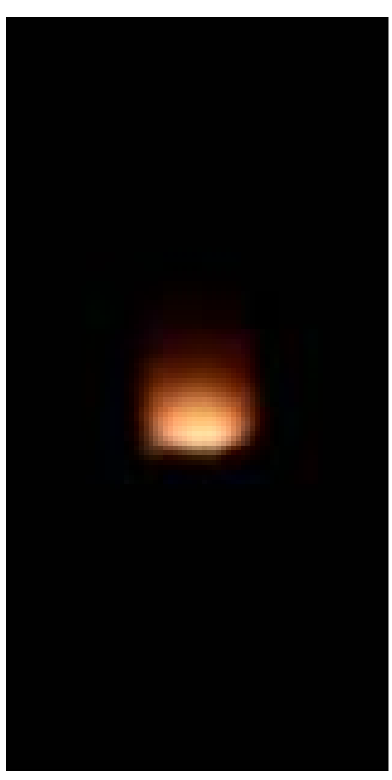


Illustration 123

- Dans un bécher de 25 ou 50 ml on place une quantité de permanganate de potassium égale à un petit pois. On ajoute trois goutte d'acide sulfurique concentré. Enfin, avec prudence, on laisse tomber une goutte d'alcool éthylique. Il y a inflammation.

- Un mélange de magnésium et d'iode s'enflamme au contact de l'eau que l'on peut verser sur lui à distance raisonnable à l'aide d'une longue pipette ou d'une pissette.

- Un mélange de poudre de zinc et d'iode s'enflamme et donne des vapeurs d'iode si on envoie sur lui quelques gouttes d'eau projetées à distance à l'aide d'une pissette.

- Placer un morceau de phosphore sur des paillettes d'iode. Une inflammation se produit rapidement.
Divers ouvrages signalent que du phosphore et de l'iode mis chacun dans deux coupelles différentes placées sous une cloche en verre produisent une inflammation. En fait, cela n'arrive que rarement ! Il faut en effet réunir des conditions optimales de température, de quantités de substances, de volume de cloche et... avoir bien le temps ! Néanmoins, il ne faut jamais stocker ces deux substances tout près l'une de l'autre !

- Dans une éprouvette d'une vingtaine de centimètres de long et d'un diamètre de plus ou moins 25mm, on verse 5 cm de HNO_3 concentré puis 1 cm d'eau en veillant à ce qu'ils se mélangent le moins possible. Ensuite, on fait tomber dans ce liquide quelques petits fragments de phosphore, sans dépasser, en tout, la taille d'un pois. Enfin, on fait tomber dans l'éprouvette maintenue verticalement par une pince et un pied, un demi centimètre cube de chlorate de potassium en poudre. Ce dernier descend dans le liquide et, peu à peu, on entend de petites déflagrations. Par moments, des flammes sont visibles au fond du liquide.

- Dans une coupelle en verre de +/- 4 cm de diamètre, on place quelques petites rognures de zinc ainsi que quelques petits morceaux de phosphore jaune dont le volume total ne dépassera pas 1/2 pois. Par-dessus et juste assez pour noyer le tout, on verse du H_2SO_4 dilué. De préférence, il faut chauffer au préalable l'acide à +/- 40°. Aussitôt, de l'hydrogène phosphoré se dégage en volutes de fumée blanche. Dans certains cas, il y a inflammation spontanée avec flamme jaune et petites projections (voir illustration 124). Dans tous les cas, l'odeur alliacée de la phosphine est bien identifiable. Eviter cependant de respirer celle-ci car c'est un dangereux poison.



Illustration 124

- Dans une nacelle en porcelaine, on place du nitrate de potassium et un morceau de phosphore qu'on allume à l'aide d'un long fil de cuivre ou de fer chauffé. On remarque que la flamme est plus forte lorsque le phosphore atteint le nitrate.

- Dans une petite éprouvette d'un diamètre intérieur ne dépassant pas 6 à 8 mm, on place au maximum 1 cm³ d'un mélange de nitrate de potassium et d'acétate de sodium. On le chauffe par un chalumeau en se tenant à distance. Le mélange commence par se liquéfier puis change progressivement d'aspect jusqu'à ce qu'il atteigne une température de +/- 350°. A ce moment-là, la totalité de la masse explose en envoyant un jet de gaz brutal hors de l'éprouvette.

- On prépare une solution de phosphore dans CS_2 et on en verse quelques gouttes sur un tas de chlorate de potassium grand comme un pois placé dans une coupelle en PVC. Lorsque le CS_2 s'est complètement évaporé, une forte explosion se produit.
ATTENTION : la nacelle utilisée ne doit pas être en matière cassante comme par exemple la porcelaine, car des morceaux de celle-ci, particulièrement coupants, pourraient être projetés en tous sens et blesser. La réaction est d'autant plus dangereuse qu'elle ne se produit pas toujours à la disparition apparente du sulfure de carbone. En effet, le chlorate jaunit peu à peu et ce n'est qu'après un certain temps, sans crier gare, qu'il explose. Il faut donc se tenir bien éloigné.



Illustration 125

- On remplit une éprouvette de taille ordinaire de nitrate d'ammonium sur une hauteur d'un peu plus d'un centimètre et on le fait fondre prudemment en chauffant progressivement. Lorsque ce sel est devenu liquide, on laisse tomber dans l'éprouvette tenue verticalement un petit fragment de phosphore. Une grande flamme jaillit, dépassant généralement le bord supérieur de l'éprouvette. D'abondantes fumées blanches se dégagent (voir illustration 125).

- Dans un petit flacon fermant bien, on fait dissoudre un morceau de phosphore gros comme un demi pois dans 50 ml de CS_2. Ensuite, à l'aide d'une pipette en PVC, on prélève quelques gouttes de cette solution et on les verse sur un papier filtre. Il suffit de secouer quelque peu ce papier filtre devant soi pour que le solvant s'évapore et qu'aussitôt le papier filtre s'enflamme. Cette expérience sans grand danger mais très spectaculaire peut être à l'origine d'un tour de magie consistant à faire flamber du papier après l'avoir « mouillé ». Cette expérience souligne également le danger de laisser s'évaporer une solution de phosphore dans CS_2 en ne refermant pas rapidement le flacon dans lequel elle est contenue...

- La préparation du phosphure d'hydrogène spontanément inflammable ou « phosphine » a été décrite précédemment. Il y a cependant un moyen, radicalement différent, d'effectuer cette expérience de manière démonstrative et qui, à ma connaissance, n'est indiqué dans aucun manuel de chimie. Il suffit, en quelque sorte, d'inverser les données de l'expérience en l'effectuant à l'air libre plutôt que dans l'atmosphère non oxygénée d'un ballon. Pour ce faire, on prend une coupelle remplie d'un bon centimètre d'épaisseur d'une solution concentrée de NaOH et dans laquelle on place quelques petits morceaux de phosphore jaune. On dépose cette coupelle en dehors du laboratoire, à l'air libre, et on ajuste par-dessus un épiradiateur. Cet appareil délivre progressivement un rayonnement infra-rouge de plus en plus intense jusqu'au moment où des étincelles puis des flashes lumineux éclatent à la surface de la solution alcaline tout en libérant une fumée blanche toxique assez dense qui, sous l'effet de la chaleur, s'échappe rapidement vers le haut de telle manière qu'il n'y a guère de danger d'en respirer (voir illustration 126).

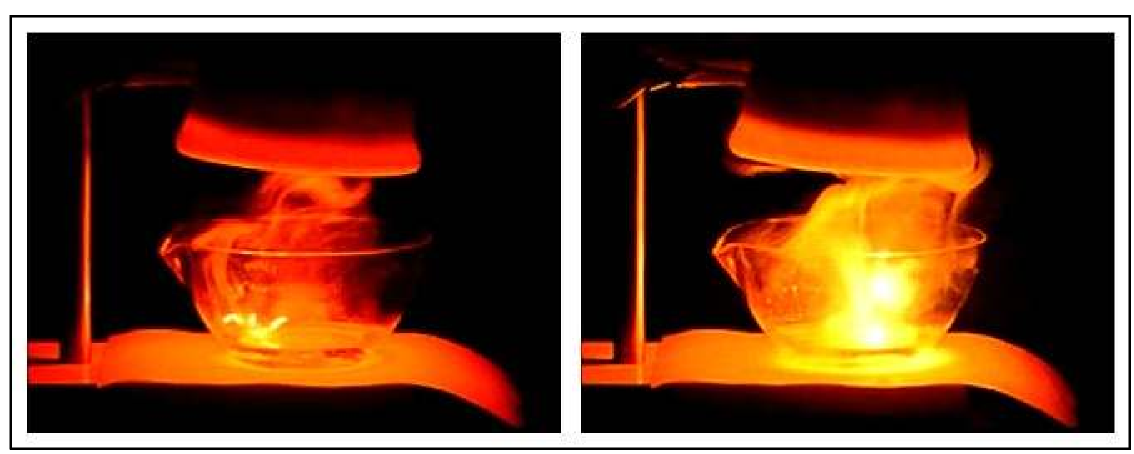


Illustration 126

- Dans une coupelle en porcelaine placée à l'air libre et dans un espace dégagé, verser un peu de térébenthine. Y verser ensuite quelques gouttes de HNO_3 ordinaire. Le liquide jaunit. S'en tenir impérativement éloigné. Au bout de quelques minutes, parfois dix ou davantage, la réaction attendue se produit d'un seul coup avec un bruit de fusée d'artifice. La substance orange qui reste dans la nacelle peut se nettoyer aisément à l'alcool. Cette réaction est dangereuse car imprévisible. Avec HNO_3 fumant la réaction est instantanée (voir précédemment page 190).
Voici une autre manière, plus spectaculaire, de mener une expérience semblable. Dans un bécher de 300 à 500 ml, verser 10 ml d'essence de térébenthine. Dans un autre bécher de 50ml, verser un mélange de 15ml d'acide nitrique concentré (mais pas fumant) et de 5ml d'acide sulfurique concentré. Vider d'un seul coup ce mélange dans le grand bécher et s'écarter aussitôt. On perçoit un sifflement, puis des fumées noires et enfin de hautes flammes. En faisant varier les proportions des acides, par exemple en réalisant un mélange moitié-moitié et en faisant varier également la quantité de térébenthine, on peut obtenir des résultats différents. C'est ainsi que la réaction peut s'effectuer après quelques secondes ou seulement, d'un seul coup, après une minute. Le bruit peut être celui d'une sorte de lance-flamme et de nombreuses vapeurs rutilantes toxiques se dégagent. C'est donc le genre d'expérience qu'il faut effectuer avec peu de matières réactives et en se tenant bien écarté des flacons utilisés. Au final, le flacon réactif contient une substance rouge dure et poreuse qu'on pourra enlever du verre avec le côté tampon d'une éponge à récurer (Illustration 127).

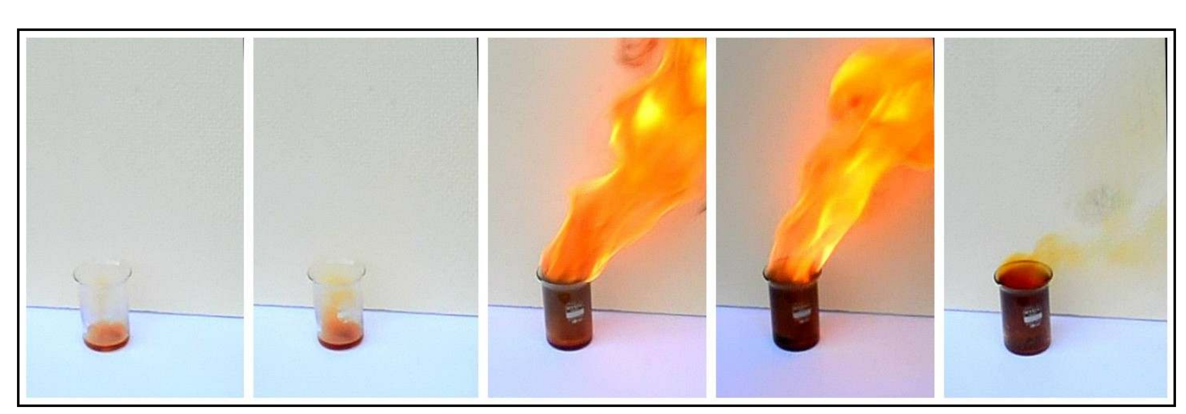


Illustration 127

- Voici comment réussir la célèbre expérience du « serpent des pharaons » que l'on trouve décrite ici et là dans la littérature ou sur Internet...
Dans un erlenmeyer de 150 ml, on verse 15 ml de HNO_3 concentré et 3 ml de mercure. Comme d'abondantes vapeurs nitreuses se dégagent aussitôt, on place ce mélange à l'extérieur ou on le relie à un tube d'évacuation branché sur ventilateur externe. On attend que la réaction se termine. Généralement, on trouve dans l'erlenmeyer une cristallisation blanche humide avec, encore, quelques gaz rutilants.
On ajoute alors de l'eau en veillant à ne pas trop en mettre afin qu'il ne se produise pas un précipité. Le nitrate de mercure se dissout dans l'eau tant que celle-ci reste acidulée. Le liquide obtenu est versé dans un second erlenmeyer ou une large éprouvette. On y ajoute alors une solution de thiocyanate de potassium ou d'ammonium. Il se forme aussitôt un précipité blanc assez lourd. On agite et on verse dans un cristallisoir ou une coupelle de porcelaine. On laisse reposer, puis on verse le liquide en excès. On triture alors la pâte blanche en y ajoutant un peu de nitrate de potassium et de la gomme arabique à l'état solide tous les deux. Enfin, à l'aide de papier filtre ou de papier essuie-tout, on essaye encore d'absorber le maximum de liquide puis on place sur un radiateur. A mesure que l'ensemble s'assèche, on compacte le solide blanc à l'aide d'une spatule en PVC. Quand, enfin, ce solide est bien sec, on l'enflamme en plein air à l'aide d'une simple allumette. Alors se produit le fameux « serpent de pharaon » qui consiste en un allongement de la masse sous forme de tubes et rubans multiformes (voir illustrations 128). L'inflammation doit absolument être effectuée en plein air afin d'éviter de respirer les vapeurs qui se dégagent. L'intérieur de la coupelle dans laquelle a lieu l'inflammation se recouvre d'une suie noire.
Un autre moyen, plus simple, est de faire réagir directement le sulfocyanure de potassium ou d'ammonium sur un sel mercurique afin d'obtenir le précipité adéquat qui sera ensuite décanté et séché.


Illustration 128

- De petits « serpents » de carbone sortant des flammes peuvent également être obtenus comme suit : on mélange ensemble du sucre en poudre et du bicarbonate de sodium. On tasse ensuite ce mélange à ras bord d'une éprouvette de 3 ou 4 cm de haut et de 15mm de diamètre. On l'arrose d'alcool méthylique ou éthylique jusqu'à ce que la masse soit bien imprégnée. Enfin, on y met le feu.

13. REACTIONS PHOTOCHIMIQUES

- Préparer trois éprouvettes contenant chacune 3 cm³ d'eau. Dans la première, dissoudre une pointe de spatule de $FeCl_3$. Dans la seconde, une pointe de spatule de ferricyanure de K. Dans la troisième, une pointe de spatule d'acide oxalique. On vide ensuite les deux premières éprouvettes dans un petit bécher afin d'obtenir un liquide transparent brun. Puis, à l'abri de la lumière, on vide dans le même bécher la troisième éprouvette. On obtient ainsi un liquide d'un vert émeraude. Cette solution est versée sur un papier filtre. Mise à la lumière, elle devient rapidement bleue. L'expérience est plus démonstrative si une partie du papier filtre placé en pleine lumière a été recouverte au préalable d'un carton.

- Mélanger une solution de KI avec une solution d'acétate de Pb. On obtient un précipité jaune canari grumeleux. Y ajouter de l'empois d'amidon et mettre au soleil, contre un mur. Le côté exposé au soleil devient mauve.

- Mêmes possibilités avec un simple mélange de nitrate d'argent et d'eau salée : dans ce cas, le précipité d'abord blanc bleuit de plus en plus jusqu'à devenir mauve ou noir selon la durée d'exposition.

Les trois expériences ci-dessus peuvent être grandement améliorée de la manière suivante : en opérant en lumière inactinique ou à très faible luminosité, les précipités sont mêlés à une solution aqueuse chaude de gélatine ou, mieux, d'agar-agar. Ce mélange est alors immédiatement coulé dans une boîte de pétri puis laissé à refroidir dans le noir absolu. Au préalable, on aura découpé un carton pouvant s'ajuster exactement dans la boîte de pétri et comportant, en quelques endroits, des découpes caractéristiques de formes diverses. Après 24 heures, lorsque le mélange de la boîte de pétri est bien durci, on dépose sur ce dernier le carton prédécoupé et on expose la boîte soit au soleil, soit à la lumière d'une ampoule lumineuse classique ou même d'une ampoule UV. Après peu de temps, on peut constater que seules les parties découpées ont changé de couleur. On réalise ainsi une sorte de « photographie ».

- En faible lumière, on dissout un peu d'iodoforme dans quelques millilitres d'alcool éthylique contenus dans une éprouvette en verre incolore fermant hermétiquement. On la place ensuite au soleil. Lentement, la teinte vire au jaune foncé, puis à l'orange, puis au rouge et même au violet. On peut utiliser un flacon témoins en verre brun pour comparer.
La même expérience peut également être faite en dissolvant l'iodoforme dans CS_2 ou dans l'éther. La dissolution y étant meilleure, la coloration au soleil est plus rapide encore. Elle est due à une libération d'iode. De tous les composés iodiques, l'iodoforme est sans doute le plus sensible à la lumière. Même à l'état solide, il convient donc de le conserver en flacon brun et dans un endroit sombre.

14. REACTIONS A CHAUD AVEC AU MOINS UN LIQUIDE

14.1. REACTIONS AVEC DES METAUX OU DES METALLOIDES

Fer, Zinc, Cuivre, Etain, Plomb :

- Faire bouillir un long moment de la poudre de fer dans une solution de cyanure de sodium puis constater, par diverses comparaisons de précipités, qu'il s'est formé du ferrocyanure de sodium.

- Une lame de zinc plongée dans une solution aqueuse de NaOH ne réagit pas ou peu. Mais si l'on chauffe, un fort dégagement d'hydrogène ne tarde pas à se manifester. Il se forme un zincate de sodium. Avec KOH, la réaction est moins évidente.

- Dans un ballon de 500 ml, on place un morceau d'alun gros comme une noix et on ajoute 200 à 250 ml d'eau ainsi qu'une lame de zinc de 1 à 2 cm². On chauffe. A mesure qu'on se rapproche du point d'ébullition de la solution et que l'alun se dissout, on voit apparaître de petites bulles sur le zinc. Finalement, c'est un torrent de bulles très fines qui se dégage de la lame de zinc, formant comme un nuage au-dessus de celle-ci. Ce nuage est constitué d'hydrogène.

- Dans un flacon en verre borosilicaté on fait bouillir de l'eau dans laquelle on a placé de l'iode et un excès de poudre de zinc. L'iode disparaît progressivement car il se forme de l'iodure de zinc.

- A chaud, le cuivre réagit avec HCl concentré et H_2SO_4 concentré (voir précédemment la préparation du chlorure de cuivre et celle du dioxyde de soufre).

- On plonge une lame de cuivre dans un flacon où l'on a mélangé une solution H_2SO_3 avec de l'acide chlorhydrique. On chauffe. Le cuivre se recouvre d'une couche noire de sulfure.

- A chaud, l'étain réagit vivement avec HCl en solution concentrée.

- Le plomb réagit avec l'acide sulfurique à chaud mais pas à froid, d'où l'utilisation de cuves en plomb pour la fabrication de cet acide.

- Un morceau de plomb chauffé dans l'acide formique réagit avec ce dernier. Le liquide devient trouble.

Magnésium, Aluminium :

- Dans une éprouvette de type boro 3.3, on mélange des rognures de Mg avec du mercure. Il ne se passe rien, sauf que la tournure devient noire. On fait ensuite chauffer Hg. Une sorte d'ébullition se produit et le métal devient gris terne et moins mobile. Il s'accroche désormais aux parois de l'éprouvette. On peut nettoyer avec HNO_3. Attention ! La réaction est alors brutale avec d'abondantes vapeurs rutilantes

toxiques. Une partie du Hg peut être ainsi récupérée.

- On place de petites rognures de Mg dans un peu d'eau et on chauffe jusqu'à ébullition puis on cesse de chauffer. Lorsque l'ébullition cesse, on voit que le magnésium continue à réagir avec l'eau pour former du H_2. C'est la raison pour laquelle il ne faut jamais utiliser de l'eau pour éteindre un incendie proche de réserves de Mg.

- Placer de l'aluminium dans HNO_3 concentré. Rien ne se passe. Chauffer. Il y a dégagement de NO qui devient NO_2 au contact de l'air. Du nitrate d'aluminium se forme.

- Mettre un peu d'aluminium en poudre dans une solution d'un carbonate alcalin et chauffer. On observe une réaction. D'où le danger de cuisiner, parfois, dans des marmites et casseroles en aluminium !

- L'aluminium n'est attaqué ni à chaud ni à froid par l'acide acétique. Néanmoins, si à de l'acide acétique légèrement dilué on ajoute du chlorure de sodium, l'aluminium se ternit d'autant plus rapidement que la réaction se fait à une température proche de l'ébullition. D'où le danger, encore une fois, de certaines cuissons dans des casseroles en aluminium.

- De l'aluminium en poudre placé dans HI en solution ne réagit pas. Mais si on chauffe, la réaction est nette.

Chrome :

- L'acide sulfurique concentré ne réagit pas à froid sur le chrome. A chaud, la réaction est brève puis cesse, le liquide se colorant légèrement en jaune sale. L'acide sulfurique dilué réagit, en revanche, déjà à froid. En chauffant, la réaction s'accélère encore. Le liquide devient bleu ciel, puis bleu canard. Après refroidissement, sa couleur passe lentement au mauve-violet.

- A chaud, avec HCl concentré, un peu de poudre de chrome donne un beau liquide vert de protochlorure. Si ce liquide est versé goutte à goutte dans une solution de NaOH ou de ferricyanure de potassium, on n'observe rien de particulier. En revanche, dans une solution de ferrocyanure de potassium, on obtient immédiatement un précipité jaune verdâtre et dans une solution de sulfocyanure de sodium une coloration tirant vers le bleu ainsi que d'abondantes vapeurs blanches. Cette coloration vire ensuite progressivement vers le mauve-lilas.

Mercure :

- Dans un bécher, on place 45 gr de Hg, 15 gr de soufre, 60 ml d'eau et 9 gr de KOH. On chauffe le tout au bain marie à 80° en agitant beaucoup jusqu'à disparition quasi complète du mercure. On laisse décanter. On vide le liquide rougeâtre (polysulfure de Hg) et on conserve la poudre noire qui s'est déposée. Cette poudre est un sulfure de mercure (cinabre). On la chauffe dans un kjeldahl dont le col est naturellement refroidi. Des goutte de Hg apparaissent sur les parois froides du col.

- On prépare 30gr de mercure et 10 gr de soufre en fleur qu'on mélange au pilon jusqu'à obtention d'une poudre noire. On verse celle-ci dans une large éprouvette dans laquelle on vide par-dessus un mélange refroidi de 6 gr d'hydroxyde de potassium dans 40 ml d'eau. On mélange bien à l'aide d'un bâton de verre et on plonge dans un bain marie à 80°. Le liquide rougit peu à peu en même temps que des parties solides rouges se déposent sur le verre. Il s'agit là du sulfure de mercure artificiel que les peintres de jadis appelaient le vermillon.

- Dans une éprouvette, on verse deux gouttes de mercure et on recouvre de quelques centimètres d'une solution aqueuse d'anhydride chromique (oxyde de chrome VI). On chauffe. Rapidement, la liqueur se trouble et de l'oxyde de chrome (III) vert se dépose.

- Certains auteurs prétendent que le mercure et l'aluminium ne s'amalgament pas tandis que d'autres disent, au contraire, que tous deux s'amalgament aisément. La vérité se situe, comme souvent, entre ces deux opinions extrêmes. Pour amalgamer le mercure et l'aluminium, il faut procéder comme suit : on place un peu de mercure et de la poudre d'aluminium dans une éprouvette que l'on remplit de CO_2 puis qu'on ferme à l'aide d'un bouchon muni d'une soupape permettant d'évacuer une surpression. Un

bouchon de type « capuchon » en caoutchouc ou silicone peut convenir si on le perce au préalable d'un trou d'épingle. On chauffe le mercure jusqu'à ébullition et on le conserve en cet état une minute ou deux. Ensuite, on laisse refroidir et, éventuellement, reposer 24 ou 48h. En versant ensuite un peu d'eau dans l'éprouvette, on verra que, lentement, une réaction s'amorce, laissant dégager du gaz.

Titane :

- De la poudre de titane, chauffée dans HCl concentré, donne un liquide d'abord mauve-violet puis, par concentration du sel formé, d'un magnifique bleu persan. C'est du chlorure de titane $TiCl_3$ en solution chlorhydrique. Dilué dans l'eau, le liquide bleu persan devient mauve. Si on y ajoute de l'eau oxygénée, il vire immédiatement à l'orange ou au rouge sang, selon la concentration. Au fil du temps, le liquide mauve-violet devient tout-à-fait incolore. Si on y verse goutte à goutte de l'ammoniaque, il se forme d'abord un précipité bleu qui devient blanc dans un excès. Ce précipité, dilué dans l'eau et chauffé dans une coupelle, donne un sel blanc d'hydroxyde.

- Chauffée légèrement avec de l'acide sulfurique concentré, la poudre de titane donne d'abord un dégagement gazeux tandis que le liquide se colore en mauve transparent. Ensuite, le dégagement cesse et le liquide devient bleu berbeau opaque. Après repos, on obtient un dépôt bleu berbeau surmonté d'un liquide brunâtre. Avec un acide légèrement dilué, on obtient un dépôt important plutôt mauve. Si au dépôt bleu encore mélangé de H_2SO_4 on ajoute HCl concentré, on obtient d'abord un fort dégagement de HCl gazeux (réaction entre les deux acides) puis le liquide retrouve lentement la couleur mauve de départ. En revanche, si on y ajoute HNO_3 concentré, le liquide s'éclaircit en l'espace d'une minute à peine et ne laisse qu'un liquide transparent légèrement coloré en jaune par NO_2. Cependant, si on travaille sur une masse importante de dépôt mauve, autant que possible séparée de H_2SO_4 et donc, pour la cause, presque compacte, et qu'on y ajoute peu de HNO_3 concentré, le liquide devient vert en moins d'une minute et il n'y a qu'un faible dégagement de NO_2.
Si le titane est traité au départ par de l'acide plus fortement dilué, le dégagement gazeux est plus durable et le liquide devient mauve tout en restant bien transparent. De l'ammoniaque, versée dans ce liquide mauve, donne un précipité bleu qui blanchit en quelques minutes. Dans le même liquide mauve, une solution de ferrocyanure ou de ferricyanure de potassium donnent toutes deux d'abord un changement de couleur (jaune) puis un précipité jaune. Une solution de sulfure d'ammonium y donne, quant à elle, un précipité verdâtre. Au contact d'une solution d'acide oxalique le liquide mauve passe au jaune foncé. Une solution chlorhydrique de trichlorure d'antimoine décolore complètement la solution mauve tandis que l'eau oxygénée lui donne une coloration rouge sang. Une lame de zinc, plongée dans la solution sulfurique mauve, provoque aussitôt un dégagement d'hydrogène et la formation d'un précipité brun puis noir. En revanche, du fer en poudre provoque simplement un dégagement d'hydrogène tandis qu'une lame de cuivre reste sans effet. Si, dans la solution sulfurique mauve de sulfate de titane on place un morceau d'antimoine, rien ne se passe à froid. A chaud, le liquide devient laiteux, puis laisse déposer un précipité blanc. Il faut noter que la solution sulfurique mauve ne se conserve pas. Au fil des semaines, elle se décolore tandis qu'un dépôt blanc se fixe sur les parois du flacon.

- De la poudre de titane, chauffée dans l'acide nitrique, ne donne, en revanche, aucune réaction.

Molybdène :

- A chaud, avec H_2SO_4 concentré, un peu de poudre de molybdène donne un beau liquide bleu qui, si on continue à chauffer en agitant pour éviter la trop grande formation de SO_3, donne un liquide d'un beau vert émeraude. Si on laisse refroidir, le liquide redevient bleu. Si on chauffe à nouveau, il redevient vert. Si le liquide refroidi, bleu, est versé dans de l'eau distillée, il forme d'abord un liquide vert puis d'un très beau jaune or qui, progressivement, s'éclaircit. Versé goutte à goutte dans une solution de ferrocyanure de potassium, ce liquide donne rapidement une teinte brune assez sombre tandis que dans le sulfocyanure de potassium, il donne une teinte orangée devenant progressivement rouge. L'ajout de quelques gouttes de chlorure d'antimoine en solution chlorhydrique dans ces deux solutions colorées permet d'obtenir de belles colorations pistache et framboise qui ne sont que passagères puisque les précipités (réciproquement jaune et blanc) se déposent assez rapidement.

- A froid, le molybdène réagit déjà avec l'acide nitrique concentré pour donner des vapeurs rutilantes et un liquide jaune. Si on chauffe, l'action devient plus forte, et un précipité blanc-jaunâtre de trioxyde se forme. Si on ne nettoie pas complètement l'éprouvette et qu'on ajoute HCl concentré, ce précipité se

dissout déjà à froid, mais beaucoup plus vivement à chaud, avec dégagement de chlore (il se forme une véritable eau régale). Le liquide, jaune or, ainsi obtenu, et dilué, s'éclaircit avec NaOH, donne un précipité brun sale avec le sulfure de sodium et une belle coloration orange-rose avec le sulfocyanure de sodium

- Chauffé dans l'acide nitrique étendu, le molybdène donne un liquide jaune puis couleur brique parce qu'il se forme un précipité qui se dépose ensuite.

- Du molybdène chauffé avec l'acide iodique (HIO_3) en sol aqueuse, donne un dégagement d'iode et coloration du liquide en brun. L'acide iodique seul, chauffé, ne donne pas cette réaction.

Tungstène :

- Le tungstène réagit très faiblement avec l'acide sulfurique concentré et bouillant. Cependant, même à chaud, il ne réagit visiblement ni avec l'acide nitrique, ni l'acide chlorhydrique. Pas d'action visible non plus avec les acides acétique, oxalique ou tartrique.

- L'eau régale réagit avec lui à chaud. Après que le liquide ait éliminé les gaz et soit devenu très peu coloré, on laisse refroidir et, progressivement, il se trouble en se colorant en jaune citron. Puis le trioxyde jaune tombe au fond du tube. Ce trioxyde devient orange s'il est chauffé et redevient jaune ensuite. Il se dissout progressivement dans H_2O_2 ou NH_4OH en un liquide transparent.

Bore et Bismuth :

- On place un petit morceau de bore dans une éprouvette et on vide par-dessus un centimètre ou deux de HNO_3 concentré. Rien ne se produit. On chauffe et, aussitôt, le liquide jaunit puis rougit tandis que se dégagent d'abondantes vapeurs rougeâtres. Dans cette réaction, de l'acide borique se forme.

- Dans une éprouvette tenue verticalement, on fait chauffer 2 cm^3 d'acide nitrique fumant puis on y laisse tomber un petit morceau de bore. La réaction, réputée très vive, m'est néanmoins apparue sans danger excessif.

- On place un morceau de bismuth dans H_2SO_4 concentré. Il ne se passe rien. Si on chauffe, l'attaque commence. On cesse de chauffer : ralentissement progressif de la réaction et dépôt blanc dans l'éprouvette.

Antimoine :

- On fait chauffer H_2SO_4 concentré avec des morceaux d'antimoine et on évacue le SO_2 produit. Le liquide devient d'abord rose à mauve puis bien transparent et enfin un peu jaunâtre. Si on cesse de chauffer, le contenu du flacon se prend peu à peu en une masse blanche cristalline de sulfate d'antimoine. Si on verse de l'eau dans le flacon, il se forme un précipité blanc d'oxyde.

- Chauffer de l'antimoine + HNO_3. Du NO qui devient NO_2 au contact de l'air se dégage et il se forme du nitrate d'antimoine. Si on calcine, on obtient de l'anhydride antimonique Sb_2O_5 qui peut être dissout dans HCl pour former $SbCl_5$.

14.2. REACTIONS AVEC DES NON-METAUX

- Dans un ballon, on place de l'acide nitrique et un peu de charbon de bois. A température ambiante, on y note déjà l'apparition progressive de vapeurs rouges. On chauffe et le ballon se remplit alors de plus en plus de vapeurs nitreuses. On fait passer ce qui se dégage dans un drechsel contenant un peu d'eau (qui va retenir les vapeurs nitreuses) puis dans un autre contenant de l'eau de baryte qui blanchi(au contact du CO_2.

- Chaque jeune chimiste sait (ou devrait savoir) que le soufre peut se présenter de manière stable en poudre, en blocs ou à l'état colloïdal. Il peut également se présenter pendant un temps relativement limité

à l'état de soufre mou et élastique quand on le verse, en fusion, dans de l'eau froide. Mais il existe également à l'état cristallin. Pour l'obtenir ainsi, les traités de chimie disent qu'il faut le faire chauffer dans un creuset puis l'y laisser refroidir. Mais il existe une autre méthode, plus simple. Pour cela, il faut agir comme suit : dans un erlenmeyer, on place +/- 10 gr de soufre et 100 ml de toluène. Ce flacon est placé dans un bain marie d'eau posé sur un agitateur magnétique chauffant. On monte la température à 100° tout en agitant périodiquement le toluène. On maintient cette température cinq minutes puis on retire l'erlenmeyer dont on filtre rapidement le liquide dans un flacon préalablement réchauffé dans le bain marie et qu'on peut ensuite bien bouchonner. Ce flacon refroidit rapidement et laisse alors déposer progressivement des cristaux de soufre (illustration 129).



Illustration 129

ATTENTION : tout au long de l'opération de chauffage il faut relier l'erlenmeyer à une évacuation pour éviter que des vapeurs de toluène (explosives) n'envahissent le local.

- Voici encore un moyen d'obtenir du soufre à l'état cristallin. On en fait chauffer dans de l'anhydride acétique. S'il est en excès, il ne s'y solubilise qu'en partie, le liquide se teignant en jaune et un globule liquide de soufre restant au fond de l'éprouvette. On laisse ensuite refroidir. Le soufre cristallise alors en barbes légères.

- On fait chauffer un peu de fleur de soufre dans une solution d'hydroxyde de sodium. Celle-ci se colore rapidement en jaune puis en brun. Il se forme un mélange complexe d'hydrosulfure de sodium (NaHS), d'hyposulfite de sodium et de polysulfures de sodium. Le même type de réaction peut s'obtenir à froid avec de l'ammoniaque, mais il faut alors laisser digérer le soufre dans un flacon en PVC translucide pendant au moins trois semaines en ayant soin d'agiter chaque jour. Le liquide prend progressivement une teinte jaune-rouge. On prend quelques gouttes de ce liquide et on les verse dans une solution aqueuse fraîche d'acétate de plomb. On obtient ainsi un précipité couleur orange-brique qui tombe assez rapidement au fond de l'éprouvette. Dans une solution identique d'acétate de plomb on verse quelques gouttes de sulfure d'ammonium. On obtient un précipité noir. Dans une solution identique d'acétate de plomb on verse quelques gouttes d'ammoniaque. On obtient un précipité blanc. Si dans la solution brun-rouge de soufre dans l'ammoniaque on ajoute un peu d'eau oxygénée, le liquide se décolore et s'échauffe en dégageant NH_3.

- On prépare SO_2 en faisant chauffer du soufre dans H_2SO_4 concentré puis en faisant chauffer du charbon de bois dans H_2SO_4 concentré. Dans les deux cas, on fait passer le gaz dans un premier flacon contenant une solution de permanganate et dans un second contenant de l'eau de chaux. On remarque que ce n'est qu'en préparant SO_2 avec le carbone + H_2SO_4 que l'eau de chaux se trouble.

PRECAUTIONS QUAND ON CHAUFFE H_2SO_4 CONCENTRE

En chauffant, l'acide sulfurique concentré fait de gros soubresauts qui peuvent parfois nuire à une réaction ou être dangereux. On peut éliminer ce problème de trois manières différentes : en ajoutant dans le flacon quelques tessons de poterie, des fragments de pierre ponce ou un peu de sable bien nettoyé au préalable par HCl (et dont il est utile, pour cette raison, de conserver toujours une petite provision).

- Dans un grand ballon (risque d'emballement de la réaction), chauffer du soufre en fleur dans HNO_3 concentré. On observe des vapeurs nitreuses et formation de H_2SO_4 mise ensuite en évidence par $BaCl_2$. Avec l'acide fumant, la réaction se produit déjà à froid.

- Dans H_2O, faire bouillir du soufre et pas mal de CuO. On obtient CuS qui précipite et $CuSO_4$ bleu en solution.

- On fait bouillir, à reflux, pendant une heure, quantités égales de soufre et d'hydroxyde de calcium dans de l'eau. Le liquide devient de plus en plus brun-rouge. On le filtre. Il contient du pentasulfure de calcium CaS_5. Si l'ébullition avait été courte, on aurait obtenu du bisulfure de calcium CaS_2. L'expérience peut ne pas s'arrêter là. En effet, après décantation et filtration, on peut verser lentement le liquide dans une grande ampoule (refroidie de préférence à -10°) contenant HCl légèrement étendu d'eau. On agite tout au long qu'on verse. Il se forme un lait blanc jaunâtre de soufre et des gouttes oléagineuses jaunes qui se rassemblent au fond. Cette substance est du H_2S_2, du bisulfure d'hydrogène à l'odeur de H_2S très prononcée. Il est indispensable de procéder comme dit parce que le bisulfure se conserve dans les acides mais se décompose sous l'influence du sulfure de Ca, ce qui arriverait si, à l'inverse de ce qui vient d'être dit, on versait HCl dans le polysulfure. Le H_2S_2 se décompose par MnO_2, des sulfures, du sucre ou de l'amidon. Il est en outre décomposé explosivement par de l'eau alcaline...

- Dans un ballon de 100 ml à col étroit, on place 50 ml d'eau et un demi cm³ de phosphore jaune. On verse ensuite un volume de fleur de soufre trois ou quatre fois supérieur à celui du phosphore. On place sur un agitateur magnétique (qui entraînera le soufre vers le fond) et on chauffe jusqu'à +/- 60-70°. Le liquide s'éclaircit, le soufre se combinant au phosphore pour former un liquide jaunâtre nauséabond qui s'agglutine autour de l'aimant et qui est du protosulfure de phosphore. En laissant reposer, on constate que ce liquide s'altère rapidement au contact de l'air et de l'eau en devenant laiteux.

- Dans un ballon de 100 ml on met quelques petits fragments de phosphore jaune et +/- 25 ml d'eau. On verse ensuite +/- 20 ml de H_2SO_4. La température augmente. Si nécessaire, on chauffe un peu pour faire fondre le phosphore. Ensuite, on laisse tomber un morceau de zinc dans le ballon. L'hydrogène qui se dégage a fortement l'odeur d'ail du phosphure d'hydrogène et le phosphore disparaît peu à peu. Bien ventiler ou faire à l'extérieur.

- On utilise un erlenmeyer rodé de 300 à 400 ml surmonté d'une large boule (300 à 500 ml) ou d'un long tube (genre colonne à distiller vide de +/- 40 cm), le tout étant coiffée d'un tube à dégagement. On place quelques petits morceaux de phosphore dans 2 cm d'eau. On fait bouillir brièvement l'eau puis on stoppe le chauffage et on plonge le local dans l'obscurité. Une « fumée » se répand dans tout l'appareil et une lueur spectrale verdâtre y apparaît. Quand elle cesse, il suffit de chauffer à nouveau légèrement le liquide. Cette lueur est produite par la phosphorescence de minuscules particules de phosphore entraînées par la vapeur d'eau. La phosphorescence est moins observable si on ne dispose pas d'une boule ou d'un tube, naturellement refroidis, pour prolonger l'erlenmeyer. Il vaudrait alors mieux travailler avec un beaucoup plus grand erlenmeyer (5 L) chauffé sur plaque électrique.

- Voici une réaction qui se produit « à chaud » bien qu'un apport calorique ne soit pas nécessaire en principe. Dans un ballon d'au moins un litre, on place 15 gr de phosphore rouge. On y fait ensuite couler 100 ml d'acide nitrique concentré dilué de moitié. La réaction commence à froid, mousse beaucoup et risque même de s'emballer. Pour contrecarrer cet emballement, on peut refroidir le ballon dans des glaçons. Des gaz toxiques s'échappent ainsi que de l'acide nitrique en vapeur qui redescendra dans le ballon grâce au refroidissement prodigué par un réfrigérant vertical à reflux dont le ballon aura été coiffé. Si le liquide cesse de mousser et qu'il y a encore du phosphore dedans, il faut rajouter de l'acide nitrique.

A l’inverse il faut rajouter du phosphore. Au final, il ne reste que de l’acide phosphorique sirupeux qu’il faut décanter.

14.3. REACTION AVEC LES HALOGENES ET LES HALOGENURES

- Dans un ballon, on met un peu de cellulose (constituant principal de la sciure de bois) et beaucoup d’eau de chlore. On chauffe. On constate que la cellulose est attaquée. Il se forme du CO_2.

- Dans un ballon, on place un mélange de CS_2 et d’eau de javel. On chauffe. Le ballon étant relié à un barboteur contenant de l’eau de chaux, on constate un dégagement de CO_2.

- On prépare une solution assez concentrée d’acide citrique, puis on y verse un peu d’une solution moyenne de permanganate de potassium et, enfin, on ajoute un peu d’eau de brome. On chauffe lentement. Le liquide passe par plusieurs couleurs pour enfin devenir complètement transparent. Il se dégage alors des vapeurs formées de bromacétone dont l’odeur est très particulière.

- Dans un petit kjeldahl, on place un peu de poudre de fer et d'eau puis on chauffe et on y fait tomber de l'iode. Le liquide devient rapidement vert puis brun. Laisser décanter. On obtient ainsi une solution d’iodure de fer. La même réaction peut s’obtenir à froid mais en plusieurs jours. Dans ce cas, on mélange l’iode et le fer avec un peu d’eau qui, après s’être colorée en brun se décolore peu à peu les jours suivants. La teinte verte de l’iodure n’est cependant visible que si on n’a pas mis trop d’eau.

- Chauffer I_2 dans HNO_3 concentré. Il y a formation d’acide iodique HIO_3 et dégagement de NO.

- Dans la solution d’un iodure, ajouter HNO_3 et chauffer. De l’iode est mis en liberté.

- Dans un ballon à col court surmonté d’un réfrigérant vertical dont la partie supérieure est reliée à une évacuation, on met 1 part d’iode, 1 part de chlorate de potassium et 5 parts d’eau. L’ensemble de ces substances ne doit pas dépasser 1/3 du volume du ballon. Certains auteurs conseillent d’ajouter quelques gouttes de HNO_3, mais cela n’est pas vraiment nécessaire. On chauffe lentement jusqu’à ce que l’iode commence à envahir le ballon. La panse de ce dernier, ainsi qu’une partie du réfrigérant, se recouvrent bientôt d’une couche d’iode. Le ballon, dans un premier temps complètement mauve et même noir, s’éclaircit cependant peu à peu et devient alors incolore tandis que du liquide brun commence à s’écouler progressivement du réfrigérant où une partie de l’iode s’est condensée. On laisse agir en continuant à chauffer de telle sorte que la plus grosse part d’iode disparaisse et on recueille enfin le liquide du ballon dans un flacon bien fermé qu’on laisse refroidir. Progressivement, des cristaux blancs se déposent. Il s’agit d’acide iodique HIO_3. Le liquide qui surnage contient lui-même une grande quantité de cet acide à l’état de dissolution, ce qui se constate aisément à l’aide d’un papier indicateur de PH. Si on prélève un peu de ce liquide et qu’on y ajoute très progressivement un peu d’acide sulfureux, on voit que de l’iode est mis en liberté. Si on continue d’ajouter de l’acide sulfureux, la couleur brune disparaît car il se forme alors de l’acide iodhydrique et de l’acide sulfurique. Si, alors, on rajoute du HCl, la couleur brune réapparaît.

14.4. REACTIONS AVEC DES SELS OU DES ACIDES MINERAUX

Sels de Sodium, Potassium, Ammonium :

- On prépare une solution de bicarbonate de sodium et on prend son PH. On la fait chauffer jusqu’à ébullition. Pendant un bon moment, au sein du liquide, on voit s’échapper un véritable nuage de fines bulles. On reprend le PH. On constate que la solution est devenue un peu plus basique. La différence n’est cependant pas suffisamment importante pour être visualisée par un changement de coloration important d’un indicateur qui colorerait la masse du liquide.

- Faire bouillir une solution de sulfite alcalin. Montrer au préalable qu'elle dégage SO_2 par H_2SO_4 sans laisser de dépôt. Quand la solution commence à bouillir, on y verse un peu de soufre et on agite. Le soufre disparaît peu à peu mais pas totalement. On filtre et laisse refroidir. Cette solution réagit désormais avec H_2SO_4 pour libérer SO_2 tout en formant un fort dépôt de soufre. La nouvelle substance qui s’est formée est de l'hyposulfite (thiosulfate) de sodium. Pour « corser » l'expérience, on peut préparer soi-même le sulfite alcalin. Il faut pour cela former deux solutions identique de carbonate alcalin, saturer la

première de SO_2 et ensuite la mélanger à la seconde. En général, le métal choisi pour le sulfite est le sodium.

- On commence par pulvériser finement 25 gr de ferrocyanure de potassium. D'autre part, on prépare 25 gr d'acide nitrique concentré et on y ajoute un volume égal d'eau. On met le ferrocyanure dans un ballon de 250 ml lui-même placé dans un bécher de 1 litre contenant de l'eau ordinaire et qui servira de cuve pour bain marie. Cela fait, on pose l'ensemble sur un réchaud non allumé et on verse l'acide nitrique sur le ferrocyanure. La réaction commence à froid. Il se dégage du gaz carbonique, de l'azote et un peu de cyanogène (très toxique) tandis que le liquide prend peu à peu une couleur de café. Quand cette couleur est atteinte, on commence à chauffer l'eau du bain marie jusqu'à ébullition. A partir de ce moment-là, on teste périodiquement le liquide du ballon. Il convient lorsqu'il ne donne plus un précipité bleu avec une solution de sulfate ferreux, mais bien un précipité vert foncé. A ce moment-là, on refroidit le liquide de couleur brune. Si on en verse quelques gouttes dans une solution incolore d'un sulfure en solution aqueuse, même si celle-ci est peu concentrée, on obtient une belle coloration mauve. Car le nitroferrocyanure (ou nitroprussiate) de potassium est le réactif des sulfures. Ce réactif ne peut malheureusement être conservé car il s'altère peu à peu à l'air et à la lumière.

- On fait chauffer une solution de ferricyanure de potassium à laquelle on a ajouté HCl. Progressivement, la solution jaune du départ vire au vert caca d'oie.

- Si on fait bouillir plusieurs solutions aqueuses différentes de sels ammoniacaux et qu'on y laisse tomber du carbonate de strontium très peu soluble dans l'eau, on constate que ce dernier chasse NH_3 des diverses solutions.

- Dans une éprouvette, on mélange un peu de nitrate d'ammonium avec un excès d'acide sulfurique concentré. On chauffe. On voit bientôt se dégager du NO_2 qui colore en orange l'intérieur de l'éprouvette.

Sels de Fer, Zinc, Nickel :

- On fait bouillir une solution de chlorure de fer (III) puis on y verse H_2SO_3. Bien que le liquide garde sa couleur jaune, la réaction avec une solution de NaOH ne donne plus un précipité rouge, mais bien vert foncé, presque noir. Cette réaction fonctionne également à froid, mais de manière moins évidente.

- On prépare une solution fortement diluée de chlorure ferrique, de telle sorte qu'elle soit à peine jaune. On la divise en deux partie qu'on place, chacune, dans une éprouvette. Dans la première éprouvette, on verse deux ou trois gouttes de ferrocyanure de potassium. On obtient ainsi la belle couleur dite « bleu de prusse ». La seconde éprouvette est chauffée. Progressivement, le liquide prend une couleur nettement plus foncée. On divise alors en deux parties. Dans la première, on verse à nouveau quelques gouttes de ferrocyanure et l'on obtient le même résultat que précédemment. La seconde éprouvette est alors refroidie rapidement sous un robinet d'eau. Dès qu'elle est bien froide, on y verse quelques gouttes de ferrocyanure. Cette fois, la teinte n'est plus bleue du tout mais plutôt verdâtre.

- Dans une éprouvette, on fait le test suivant avec une solution de chlorure ferrique : si on y ajoute un peu d'une solution de NaOH ou d'ammoniaque, on obtient un précipité rouge brique. Cela fait, on chauffe une même solution de chlorure ferrique dans un petit erlenmeyer. En montant en température, sa couleur devient plus foncée. Lorsque le point d'ébullition est atteint, on ajoute un peu de limaille de fer et on laisse encore bouillir une minute. Cela fait, on verse un peu du liquide dans deux éprouvettes et on refait le même test à l'aide de la solution de NaOH et d'ammoniaque. Cette fois, on obtient un précipité vert.

- Dans une solution de formiate de sodium (qui peut être obtenue en neutralisant de l'acide formique par une solution d'hydroxyde de sodium) on verse une solution de chlorure de fer (III) puis on chauffe. On observe un changement de couleur et le liquide se trouble. On laisse décanter. Un précipité floconneux de formiate basique de fer se dépose. L'ajout d'un peu de HCl le retransforme en chlorure de fer (III).

- Dans une solution aqueuse d'acétate de sodium on verse une solution aqueuse de chlorure de fer (III). Rien ne semble se passer. On chauffe. Le liquide devient trouble et un précipité floconneux plus rouge apparaît. Il disparaît si on ajoute un peu de HCl.

- On fait bouillir une solution de sulfate de zinc, on coupe le chauffage et puis on y verse une solution de carbonate de sodium. Une mousse abondante se produit et un précipité blanc se forme aussitôt pour

ensuite se déposer. C'est un carbonate basique de zinc utilisé en médecine.

- Dans un bécher de forme haute, on place une solution relativement concentrée de sulfate de nickel à laquelle on ajoute un peu de chlorure de zinc en poudre. On fait chauffer le tout jusqu'à ébullition lente en suspendant partiellement dans le liquide un grand clou de fer bien décapé. Après une heure, la partie immergée du clou est recouverte d'une couche de nickel d'autant plus visible que le clou présente désormais deux teintes bien différentes.

- Un peu d'oxyde de nickel (III) est placé dans deux éprouvettes. Dans la première on verse HCl concentré et, dans la seconde, H_2SO_4 concentré. Rien ne semble se passer. On chauffe chacune de ces éprouvettes puis on laisse refroidir et décanter. Une couleur verte apparaît avec l'acide chlorhydrique et une couleur jaune avec l'acide sulfurique. L'acide nitrique réagit un peu comme l'acide chlorhydrique, mais beaucoup moins fortement.

- On verse un peu de HCl sur du carbonate de nickel (II) en poudre. Il se produit une brève réaction durant laquelle il y a dégagement de CO_2. On chauffe légèrement pour achever la réaction, le liquide devenant alors transparent et d'un beau vert. On y ajoute alors progressivement de l'ammoniaque. Au début, la base réagit avec l'acide en surplus en formant un petit nuage de chlorure d'ammonium puis, brusquement, lorsque l'acide est complètement neutralisé, le liquide passe à une belle couleur bleue.

Sels de Cuivre :

- On dissout 50 gr d'acétate de cuivre dans de l'eau bouillante puis on y ajoute une solution concentrée de glucose en maintenant la température à près de 100°. Le liquide devient verdâtre puis jaune sale et, enfin, brun ou couleur brique. On laisse décanter. Le précipité rouge au fond est de l'oxyde cuivreux Cu_2O.

- On fait bouillir 250 ml d'eau afin d'en chasser tout le gaz carbonique puis on y verse successivement 50 gr de sulfate de cuivre et 15 gr de glucose. Ensuite, on ramène à ébullition lente et on verse dans le flacon 20 gr de NaOH dilués dans 50 à 60 ml d'eau. La réaction étant tumultueuse il vaut mieux prévoir un grand flacon de type ballon plutôt qu'un erlenmeyer dont les parois vont en se rétrécissant. Au fil de la réaction, on note d'abord un précipité jaune-vert-bleu qui devient rapidement rouge brique. Lorsque les grumeaux ont disparu, on ajoute de l'acide acétique jusqu'à réaction nettement acide puis on laisse décanter. Le dépôt est formé d'oxyde de cuivre Cu_2O. Si on veut le récupérer, il faut laver à plusieurs reprises et laisser à chaque fois décanter, jusqu'à ce que le liquide demeure parfaitement incolore. Mis dans H_2SO_4, ce précipité colore bientôt le liquide en bleu.

- Dans une solution de dextrine, on ajoute un peu de potasse caustique diluée puis on y verse petit à petit du sulfate de cuivre en solution. Le mélange prend une teinte d'un beau bleu. Si on le fait chauffer et bouillir, cette teinte vire au vert olive puis au brun et, enfin, quand on laisse décanter, du protoxyde de cuivre rouge se dépose.

- Dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre, on verse une solution aqueuse de NaOH, ce qui forme un précipité d'hydroxyde. On mélange bien et, par-dessus, on verse de l'eau de chlore jusqu'à ce que le précipité devienne vert. On chauffe ensuite jusqu'à ébullition. A ce moment-là, le précipité devient noir (CuO) et coule rapidement au fond de l'éprouvette. On verse le surplus de liquide inutile et on ajoute un peu de HCl. On obtient alors un liquide d'une belle couleur verte. Il suffit de faire bouillir puis laisser cristalliser pour recueillir le sel ainsi formé.

- Chauffer une solution de sulfate de cuivre additionnée de quelques gouttes de H_2SO_4. Quand elle bout, y verser une solution d'hyposulfite (thiosulfate) de Na. Le mélange devient vert puis se trouble, passe au jaune puis au brun et enfin au noir. Il s'est formé un précipité de CuS.

- Prendre du chlorure de Cu en solution HCl. Y verser peu à peu une solution NaOH moyennement concentrée. A chaque goutte qui tombe se forme un précipité jaunâtre qui disparaît aussitôt par agitation. Puis, soudain, tout le liquide se remplit d'un tel précipité, couleur terre de sienne. C'est un hydroxyde de Cu^+. On fait évaporer et on chauffe dans une capsule. Le précipité finit par crépiter et donne l'oxyde Cu_2O. Faire réagir H_2SO_4 sur ce précipité et comparer avec H_2SO_4 (à chaud) sur CuO. Ils donnent deux sulfates bien différents.

- Dans un petit erlenmeyer on place un peu d'anhydride arsénieux puis on verse par-dessus une solution

d’acétate de cuivre et on fait longuement chauffer à feu doux. Il se forme un précipité vert, combinaison d’arsénite et d’acétate de cuivre. C’est le « vert de Schweinfurt » ou « vert de Paris » utilisé par les artistes peintres et qui correspond à l’acéto-arsénite de cuivre très toxique.

- Dans un ballon, on mélange des quantités approximativement égales de sulfate de cuivre et d’hyposulfite de sodium. On verse ensuite de l’eau de manière à dissoudre complètement ces sels. Le liquide prend alors une teinte d’un vert sale. On chauffe. Peu à peu, le liquide passe au brun par formation d’un sulfite de cuivre qui s’attache aux parois les plus chaudes du vase. Il se nettoiera à l’eau régale.

- On commence par obtenir de l’hydroxyde de cuivre (II) en mélangeant une solution aqueuse de sulfate de cuivre (II) avec une solution aqueuse de NaOH. Cela fait, on fait chauffer en diluant dans l’eau au préalable car ce précipité est très consistant et en le chauffant il pourrait être projeté hors du flacon. Très vite, tout le liquide devient noir par formation d’oxyde. On filtre et on lave à l’eau distillée pour éliminer le surplus de NaOH ou de $CuSO_4$. On découpe enfin le papier filtre de manière à n’en conserver qu’un centimètre carré enduit du dépôt d’oxyde et on place ce carré de papier dans une capsule où on a mis une solution aqueuse très diluée de sulfate de cuivre (2 gr de sel dans 50 ml d’eau). La couleur noire de l’oxyde se transforme alors en vert car il se forme un sulfate basique de cuivre insoluble.

- Dans une solution d’acétate de cuivre (II) on verse progressivement une solution aqueuse de SO_2. De bleue, la solution passe progressivement à un vert-jaunâtre trouble. Cela fait, on chauffe jusqu’à quasi ébullition. La solution s’éclaircit progressivement et prend une teinte d’un beau vert émeraude. Ensuite, elle s’assombrit et redevient trouble. On constate alors qu’un fin précipité s’est formé à la partie basse du flacon et que de fines particules montent et descendent dans le liquide. On laisse décanter, ce qui se produit très vite, et on constate : au fond d’un liquide d’un beau bleu clair transparent s’est déposé un précipité rouge brique. On lave rapidement ce précipité et on le plonge dans une solution fraîche de SO_2 placée dans un flacon fermant à l’aide d’un bouchon rodé (lequel pourrait donc se soulever en cas de dégagement gazeux). Il faut de nombreux jours pour constater que le précipité diminue en volume tandis que la solution se colore progressivement en bleu ciel.

- Dans une solution d’acétate de cuivre (II) on verse une solution d’hyposulfite de sodium. Le liquide se trouble et devient blanc-bleuté. On le chauffe jusqu’à quasi ébullition. Après un moment, le liquide devient assez soudainement vert caca d’oie puis fonce de plus en plus jusqu’à devenir brun puis complètement noir. On cesse de chauffer. Un précipité noir floconneux tombe rapidement au fond. On le récupère. A froid il est sans action sur les acides chlorhydrique et sulfurique. En revanche, l’acide nitrique l’attaque et après dégagement d’un gaz rouge on voit que la solution est devenue d’un beau bleu. Un globule noir subsiste cependant.

Sels de Magnésium :

- Mélanger à chaud une solution de sulfate de Mg et une autre de carbonate de Na neutre. Du CO_2 se dégage et du carbonate de Mg se précipite.

Sels de Plomb, Etain :

- Dans une solution bouillante d'acétate de plomb, on ajoute de l'ammoniaque concentrée. On obtient ainsi un précipité blanc ou jaune d'oxyde ou hydroxyde de Plomb.

- Dans une solution de nitrate de Plomb on place une lame de zinc et on chauffe. Il y a formation d’un nitrite de Plomb basique et le liquide devient jaune.

- Dans un ballon de 100 ml on chauffe jusqu’à ébullition de l’oxyde de plomb (II), appelé communément « litharge », avec 40 ml de HCl. On continue à chauffer encore un moment, puis on laisse rapidement décanter et on verse le liquide dans une longue éprouvette. Rien que le froid de l'éprouvette précipite déjà un peu de $PbCl_2$ blanc insoluble. En refroidissant énergiquement l'éprouvette, davantage de $PbCl_2$ précipite. Enfin, on ajoute une grande quantité d'eau. A nouveau, du $PbCl_2$ précipite en gros flocons car sa solubilité diminue avec la diminution de concentration de HCl.

- Dans un ballon de 250 ml on verse une cuillerée de litharge et, par-dessus, de l’acide acétique dilué. On chauffe jusqu’à ce qu’il reste de la litharge non attaquée (au besoin, en ajouter). On laisse refroidir et on

sépare en quatre portions. On fait réagir chacune de ces portions avec, respectivement, une solution de NaOH, un peu d'acide sulfurique bien dilué, une solution de carbonate de potassium ou sodium et du CO_2. Dans tous les cas il se produit un précipité blanc. Avec le CO_2, le précipité n'est pas toujours convaincant. Avec NaOH, il se dissout dans un excès du réactif.


Illustration 130

- Dans un ballon ou un erlenmeyer, on prépare une solution d'acétate de plomb puis on y verse une solution de KI jusqu'à obtenir une belle quantité d'un précipité jaune assez lourd. On chauffe et le précipité disparaît, laissant une solution limpide incolore. On place ensuite cette solution dans un long tube et on laisse refroidir lentement. On verra peu à peu apparaître au sein du liquide de petits cristaux jaunes brillants qui monteront et descendront dans le tube en matérialisant ainsi les courants qui se produisent dans le liquide qui se refroidit plus vite en sa périphérie qu'en son centre (voir illustration 130). L'opération peut être accélérée si on utilise un tube à double paroi permettant une circulation d'eau froide ou d'air, un peu comme dans un réfrigérant. Les cristaux ainsi formés sont différents du précipité originel et l'opération peut être répétée à l'infini.

- On prépare une solution d'acétate de plomb. On y verse une solution fraîche (important) de sulfocarbonate d'ammonium. Il se produit un précipité jaune ou rouge (en fonction des concentrations) qui, par agitation, tourne assez rapidement au grisâtre. On chauffe cette solution. De nombreuses petites bulles s'en échappent tandis qu'elle devient noire. On laisse décanter. On élimine autant de liquide que possible et on ajoute quelques gouttes de HCl. Le précipité noir mousse brièvement. A l'odeur de H_2S qui se dégage ainsi qu'aux grains d'un blanc grisâtre qui se déposent sur les parois de l'éprouvette on peut conclure que ce précipité noir était formée de sulfure de plomb. L'expérience peut également être réalisée au départ d'une solution de nitrate de plomb.

- Dans une coupelle en porcelaine, on place un peu de tétrachlorure d'étain qu'on imbibe ensuite de térébenthine. Parfois, la réaction qui provoque de fortes fumées blanches, démarre d'elle-même. Parfois il convient de chauffer un peu.

- On commence par verser de l'ammoniaque en excès dans une solution de chlorure stanneux. Il se forme un précipité jaune que l'on mélange bien puis qu'on laisse décanter. Après avoir jeté le liquide qui surnage et avoir lavé le précipité à l'eau distillée, on le chauffe dans une coupelle en verre. Là où la flamme est la plus forte le précipité devient noir tandis que sur les bords surélevés il se forme un oxyde d'étain rouge brique.

Sels de Manganèse, manganates et permanganate :

- Chauffer du MnO_2 dans une solution d'acide oxalique. De brune d'abord la solution devient finalement complètement transparente. Il s'est formé de l'oxalate de manganèse.

- Dans un ballon de 100 ml, on chauffe doucement 20 gr de MnO_2 et 15 gr de H_2SO_4 auxquels on a ajouté quelques fragments de pierre ponce. Quand le dégagement d'O_2 a cessé, on laisse refroidir, on dilue dans H_2O et on obtient, après décantation, un liquide rose de sulfate de manganèse. On peut mettre en évidence le dégagement d'O_2 à l'aide d'un bâtonnet ne présentant plus qu'un point rouge d'ignition et qu'on plonge dans le col du ballon.

- Dans une éprouvette, on chauffe lentement et avec précaution un peu de chlorate de potassium jusqu'à ce qu'il soit entièrement fondu. Ensuite, on ajoute une pointe de MnO_2. On voit apparaître la couleur caractéristique du permanganate de potassium. Si l'on avait ajouté trop de MnO_2, l'ensemble serait devenu noir et la couleur aurait été masquée.
Voici une autre manière de réaliser cette expérience : dans une coupelle en porcelaine, on dilue 10 gr d'hydroxyde de potassium dans très peu d'eau, on ajoute 7 gr de chlorate de K et 8 gr de dioxyde de manganèse. On chauffe doucement. Au début il se produit un gros bouillonnement puis celui-ci s'apaise et le liquide s'épaissit. On laisse refroidir, on dilue dans l'eau et on a le manganate de potassium vert en

solution alcaline. Si on y ajoute de l'acide sulfurique très dilué de l'eau gazeuse ou même un peu d'eau de chlore, il y a transformation immédiate en permanganate rose à violet.
Si on fait barboter de l'air dans le liquide vert il se colore peu à peu en brun-rouge et des particules de dioxyde de manganèse se déposent.

- Chauffer du permanganate (+ quelques gouttes de NaOH) avec de l'alcool éthylique. La couleur passe au vert. Même réaction si on remplace l'alcool par de l'hyposulfite (thiosulfate) de Na.

- Chauffée avec un excès de KOH ou NaOH, une solution de permanganate devient peu à peu, par ébullition, bleue comme de l'encre diluée.

- Dans une solution tiède et acidulée de permanganate, on verse une goutte de glycérine. Le liquide devient brun puis se décolore. Il se forme de l'acide formique

- Dans une solution faible de permanganate de K dont on voit bien la couleur violette, on ajoute une quantité notable de glucose. On chauffe. La coloration change et vire vers le brun (en passant par le vert et le jaune parfois) puis le noir. Du MnO_2 finit par se déposer.

- Dans deux petits erlenmeyers on place une solution de permanganate de potassium violette mais encore transparente. Dans le premier, on verse un peu d'acide citrique en poudre et, dans le second, de l'acide tartrique en poudre. Déjà, à froid, le liquide de l'erlenmeyer contenant l'acide tartrique change légèrement de coloration. On chauffe chacun des deux flacons et on observe, qu'assez rapidement, leur couleur change pour passer au rouge rubis, puis au jaune brunâtre et, enfin, à l'incolore.
On refait la même expérience en ajoutant préalablement un peu de NaOH en solution. Cette fois, la couleur passe assez rapidement au vert émeraude avec l'acide tartrique, puis vire au brun et laisse ensuite déposer de l'oxyde de manganèse. Avec l'acide citrique, au contraire, la réaction prend plus de temps et après que le liquide soit devenu vert émeraude il passe au vert sale et conserve cette couleur bien après avoir atteint la température d'ébullition du liquide. Si on laisse décanter, on observe cependant qu'une couche d'oxyde tombe en laissant, cette fois, un liquide vert.

- On verse moitié-moitié dans deux béchers une solution aqueuse très étendue (rose clair) de permanganate (plus ou moins 30 ml dans chacun). On verse ensuite l'équivalent de ceux fois 2 cm^3 de poudre de nitrate de potassium dans deux éprouvettes différentes. On dilue la poudre de la première éprouvette dans un peu d'eau et verse ce liquide dans le premier bécher. Il ne se passe rien. On chauffe ensuite la poudre de la seconde éprouvette jusqu'à fusion complète et formation de quelques bulles, puis on laisse refroidir et on dilue dans un peu d'eau. On verse enfin ce liquide dans le second bécher et on constate le changement de couleur, voire la décoloration du liquide. En étant chauffé, le nitrate de potassium s'est en effet transformé en nitrite. Pour être démonstrative, cette expérience doit absolument être faite avec une assez grande quantité de nitrate par rapport à celle de permanganate.

- On prépare deux solutions aqueuses. La première contenant une pointe de permanganate de potassium et la seconde cinq à six fois plus d'acide citrique. Lorsque les deux substances sont bien dissoutes, à froid, on les verse l'une dans l'autre. Rien ne semble se passer. En fait, la réaction est très lente à froid. Pour mieux l'observer, il suffit de chauffer progressivement. De violette, la solution passe alors au rouge vineux puis, progressivement, au jaune et, enfin, à l'incolore.



Illustration 131

- Dans un ballon, on prépare une solution de permanganate de potassium de telle sorte qu'elle soit bien foncée et qu'on ne puisse voir au travers. Par-dessus, on vide ensuite une solution d'acide tartrique moyennement concentrée. Il ne se passe rien. En veillant à ce que l'ensemble n'atteigne que le tiers du niveau du ballon, on chauffe. Au-delà de 50° on voit apparaître de petites bulles. Le gaz, recueilli en le faisant simplement tomber dans une grande bouteille où on a mis de l'eau de chaux, réagit avec celle-ci après agitation. Il s'agit donc de gaz carbonique. Peu à peu, le liquide devient complètement noir. On cesse de chauffer et on laisse décanter. Alors le liquide s'éclaircit tandis que du peroxyde de manganèse noir se dépose.
Si, au départ, on avait ajouté un peu d'acide sulfurique dilué, la réaction aurait été plus vive : le CO_2 en se dégageant aurait fait plus fortement mousser le liquide.
Cette expérience peut parfois donner un tout autre résultat en fonction des concentrations adoptées. Si par exemple la solution de permanganate n'est pas assez concentrée, le mélange se décolore complètement quand il arrive à 50° et le dépôt de MnO_2 peut être si faible qu'il peut alors passer inaperçu.

Sels de Chrome :

- Dans un erlenmeyer de 100 ml on verse un peu de poudre verte de sesquioxyde de chrome, puis, par-dessus, de l'acide nitrique concentré. On chauffe un moment et, après avoir constaté qu'il ne se passe rien, on ajoute un peu de chlorate de potassium en poudre. Aussitôt la couleur du liquide se modifie et passe au vert-jaunâtre. Un peu de ce liquide dissout dans l'eau donne une couleur caractéristique jaune signalant la formation d'un chromate.

- Dans une longue éprouvette reliée à un flacon laveur contenant un peu d'eau, on chauffe modérément de l'anhydride chromique dans de l'acide chlorhydrique concentré. Lorsque le liquide donne l'apparence de commencer à bouillir, on cesse immédiatement de chauffer. Un gaz rouge s'échappe tout en laissant des coulées rouges sur les parois froides de l'éprouvette. L'eau, quant à elle, prend rapidement une couleur jaune. Il s'est formé du chlorure de chromyle qui a réagi avec l'eau pour former à nouveau du HCl. Cette expérience doit être assez brève pour éviter certains risques. Voir ce qui est dit au sujet du chlorure de chromyle au chapitre 15.7.

- On verse un peu d'acide bromhydrique dans une éprouvette puis on y laisse tomber quelques petits fragments d'anhydride chromique. Le liquide se colore en orange. Mais si on chauffe, on s'aperçoit à l'odeur et par la teinte que prend la partie supérieure de l'éprouvette, que cette coloration est due à un dégagement de brome qui, au départ, était resté à l'état de solution. En chauffant à ébullition le dégagement de brome devient plus aisément perceptible.

- On fait chauffer une solution de sulfate de chrome violette. Lentement, la couleur se modifie, tandis que le PH devient plus acide. En laissant refroidir, la couleur primitive réapparaît.

Dans une solution de sulfate de chrome d'un bleu verdâtre, on ajoute de l'ammoniaque diluée et un peu d'eau oxygénée. La solution passe d'un vert laiteux au brun. On chauffe. Peu à peu, en même temps que de l'oxygène se dégage, la solution prend une belle couleur jaune. Il s'est formé du chromate d'ammonium.

- On fait chauffer du sulfate de chrome vert ou mauve dans de l'acide sulfurique concentré. Progressivement, la teinte change de couleur et passe finalement au jaune puis à un rouge-rosé.

- Dans une éprouvette, on verse un peu d'une solution de sulfate de chrome additionnée d'un peu d'une solution de NaOH et d'une ou deux gouttes de peroxyde d'hydrogène. On chauffe. Le liquide, de bleu à vert-bleu devient orange puis jaune.

- Dans une éprouvette, on met un peu de chromate de potassium et on verse par-dessus un peu de mélange sulfochromique. Si on chauffe modérément, on voit le liquide devenir très rouge et le chromate disparaître. Il y a formation de chlorure de chromyle. Cesser de chauffer dès que l'éprouvette commence à se teinter de rouge car le chlorure de chromyle est très toxique.

- On prépare trois éprouvettes contenant, chacune, un peu d'une même solution de chromate de potassium. Dans chacune, on verse une même quantité d'une solution d'acétate de plomb. On obtient ainsi trois beaux précipités de teinte jaune impérial. Dans la première, on ajoute un peu d'une solution de KOH, dans la seconde un peu d'acide chlorhydrique et dans la troisième un peu d'acide nitrique. Dans

les trois cas, le précipité disparaît, laissant un liquide limpide jaune. Mais les teintes sont différentes. Avec KOH on obtient un jaune clair type jaune canari. Avec les deux acides, au contraire, on obtient un jaune tirant sur l'orange. Si, ensuite, on ajoute un peu de chromate de potassium en poudre dans chacune des éprouvettes afin qu'il soit en excès et qu'on chauffe, il ne se passe rien de bien visible dans l'éprouvette avec KOH, la solution rougit nettement avec HNO_3, mais au contraire, avec HCl elle commence par rougir pour prendre ensuite une teinte jaune-olivâtre.

- A une solution concentrée de bichromate de potassium, on ajoute une quantité en excès de HCl concentré. Le liquide change de couleur et devient rouge sombre. On fait bouillir. Le liquide devient peu à peu vert sombre du fait de la formation de Cr_2Cl_3. Solution impure, car elle contient également du KCl. On note une forte odeur de chlore mais pas un dégagement visible. Un auteur conseille de chauffer ainsi 3 parties de bichromate de K avec 4 parties de HCl concentré et un peu d'eau. Lorsque l'odeur de chlore devient nette, on verse dans un cristallisoir et on abandonne jusqu'à cristallisation. Les cristaux, une fois délayés dans l'ether, sont susceptibles d'agir sur le gaz ammoniac pour donner un amidochromate de potassium en beaux prismes rouge.

- Dans un bécher de 500 ml de forme haute, on fait dissoudre 19 grammes de dichromate de sodium dans 80 ml d'eau et on chauffe sans cependant atteindre l'ébullition. Par petites portions, on y ajoute alors un mélange, réalisé dans un mortier en porcelaine, de 50 gr d'acide oxalique et 23 gr d'oxalate neutre de sodium. Il y a une forte effervescence due à un dégagement abondant de CO_2. Quand tout le mélange a été versé et que l'effervescence a cessé, on chauffe à ébullition tout en mélangeant jusqu'à ce que le volume du liquide soit réduit de moitié. La partie restante est ensuite versée dans une ou plusieurs coupelles et laissée à cristalliser. On obtient ainsi des cristaux mauves de trioxalatochromate (III) de sodium.

- Dans un ballon de 500 ml à large col, on fait chauffer une solution de bichromate de sodium. Quand elle arrive à ébullition, on y verse, par petites quantités répétées, du carbonate de sodium en poudre. On arrête de verser dès que le dégagement gazeux ne se produit plus. Le bichromate s'est alors changé en chromate neutre jaune or.

- Dans une large éprouvette, on verse une solution aqueuse de dichromate de potassium. On verse ensuite une solution aqueuse de nitrate d'argent jusqu'à ce qu'il se forme un précipité rouge brique assez foncé. On sépare en plusieurs parties dans différentes éprouvettes. On chauffe l'une d'elle : le liquide s'éclaircit et devient orange. On y ajoute de l'ammoniaque : le liquide prend une belle couleur orange ou jaune citron (selon les concentrations utilisées). Dans une des autres éprouvettes on ajoute directement de l'ammoniaque. Le liquide, là encore, devient orange ou jaune citron (chromate). Idem si au lieu d'ammoniaque on utilise de l'acide nitrique ou chlorhydrique.

- Dans une solution concentrée de bichromate de potassium orange, on ajoute du carbonate de magnésium en poudre et on chauffe modérément. Un fort pétillement se manifeste et la solution devient de plus en plus jaune. La réaction est complexe et donnerait $K_2CrO_4 + MgCrO_4 + 2H_2O$.

- On fait chauffer une solution de bichromate de potassium à laquelle on a ajouté HCl concentré. Progressivement, la couleur de la solution se modifie, passant de l'orangé au brun acajou. Il s'est formé du chlorochromate de potassium.

- Dans un petit erlenmeyer on verse une solution aqueuse de dichromate de potassium puis de l'acide chlorhydrique concentré. On termine en ajoutant un peu d'alcool éthylique. Déjà à froid la couleur du liquide se modifie assez rapidement, passant de l'orange au brun puis au vert caca d'oie. En chauffant modérément, la couleur continue à se modifier pour atteindre finalement le vert émeraude tandis qu'une odeur aisément perceptible d'aldehyde acétique (éthanal) est perçue. Il s'est formé du chlorure de chrome (II).

- Dans une solution orange de bichromate de potassium, on verse un peu d'acide lactique. Assez rapidement, la solution devient plus foncée. On chauffe. La solution devient de plus en plus sombre puis tend vers un gris bleuâtre très foncé.

- Dans une solution orangée de bichromate de potassium, on verse un peu d'acide oxalique solide puis on chauffe. Rapidement, la teinte du liquide devient plus foncée.

- Dans une solution de bichromate de potassium on verse un peu de formol. Rien ne se passe au début

puis, lentement, la couleur devient plus foncée. On chauffe. La solution prend une teinte de plus en plus foncée puis se trouble en devenant couleur brique. On laisse décanter quelques minutes puis on verse le liquide qui surnage et on ajoute un peu d'eau ainsi que deux ou trois gouttes d'acide sulfurique. On chauffe à nouveau. On obtient ainsi un liquide d'un beau bleu canard constitué de sulfate de chrome en solution aqueuse.

- On fait chauffer plusieurs minutes du chromate de fer insoluble et noir dans HCl concentré en veillant à recevoir le gaz qui s'échappe dans un flacon contenant un peu d'eau (prévoir un tube de sûreté muni d'une ample boule). On obtient, après décantation, un liquide jaune.
Si, avec le même matériel, on remplace HCl par H_2SO_4 et qu'on fait chauffer un long moment jusqu'à obtenir des soubresauts importants relativement contrôlés par l'ajout de fragments de pierre ponce, on obtient, après décantation, un liquide vert.
La solution jaune donne, avec une solution de ferrocyanure de potassium, une belle coloration bleue. Avec une solution de sulfocyanure de sodium, on obtient une belle coloration rouge. Avec une solution de sulfure d'ammonium, un précipité blanc.
Au départ de la liqueur verte diluée, on obtient un précipité blanc gélatineux avec une solution de sulfure d'ammonium et une légère coloration jaune ainsi qu'un dégagement gazeux avec une solution de sulfocyanure de sodium.
Si on procède à l'inverse, en ajoutant de la solution verte à une solution de ferrocyanure de potassium, on obtient un précipité blanc qui commence par se dissoudre puis se maintient.

- On prépare une solution aqueuse saturée d'alun ordinaire et une autre d'alun de chrome. La première est incolore et l'autre est bleue. On les mélange dans une proportion de 50/50. Le liquide obtenu est bleu. On chauffe dans une coupelle. Le liquide devient vert émeraude et les cristaux qui se déposent sont de la même couleur.

- Dans une éprouvette, on place une solution assez foncée (mauve/bleue) d'alun de chrome. On ajoute un peu d'une solution de NaOH. Il se forme alors un précipité vert qu'on agite puis on ajoute deux gouttes de H_2O_2 et on agite à nouveau. On a alors une couleur caca d'oie. On chauffe et la solution devient jaune canari (chrome VI). On fait évacuer un maximum d'oxygène en chauffant et en agitant puis on ajoute quelques gouttes de H_2SO_4. Selon les concentrations en jeu, on obtient alors un liquide transparent rougeâtre ou vert. On ajoute deux bons centimètres d'épaisseur d'éther et puis on laisse tomber 2 gouttes de H_2O_2. On obtient alors une couleur mauve au-dessus et une couleur verte en-dessous.

Sels de Molybdène, Titane et Vanadium :

- Si, à une solution aqueuse de trioxyde de molybdène on ajoute une solution aqueuse de NaCl et qu'on porte à ébullition, on obtient, par refroidissement, un précipité gélatineux blanc.

- Si, dans une solution aqueuse de trioxyde de molybdène on ajoute une solution aqueuse jaune-rouge de chlorure de fer (III), on observe l'apparition d'un trouble. En chauffant, un précipité rouge se forme nettement puis se dépose rapidement.

- On fait dissoudre, à chaud, du bitartrate de potassium dans de l'eau distillée et on y verse un peu de poudre de zinc. La réaction est lente, mais le liquide reste incolore. En revanche, si au bitartrate on mélange un peu de trioxyde de molybdène, l'ajout de zinc dans le liquide encore chaud produit une vive effervescence et le liquide se colore d'abord en brun très sale trouble puis en brun orangé bien transparent.

- Dans une capsule en porcelaine, on verse un peu d'une solution aqueuse de molybdate d'ammonium puis deux ou trois gouttes de H_2SO_4 concentré. Ensuite, on chauffe jusqu'à évaporation quasi complète du liquide. Les parois de la capsule se colorent en bleu.

- Dans un tube à essai, on verse une solution aqueuse de molybdate d'ammonium puis on laisse tomber quelques cristaux d'iodure de potassium. Rien ne se passe. Si on ajoute quelques gouttes de HCl, une teinte jaune-orange apparaît très vite autour des cristaux puis, en chauffant, la totalité du liquide vire rapidement au bleu. On divise alors ce liquide en deux parties. En ajoutant davantage de HCl dans la première et en continuant à chauffer, de l'iode se libère bientôt et s'accroche aux parois froides du tube tandis que la couleur du liquide passe progressivement à un vert très sombre, pratiquement noir. Si, alors, on y verse progressivement de l'ammoniaque concentrée, on obtient un précipité brun jaunâtre. En

revanche, si on verse goutte à goutte de l'ammoniaque concentrée dans la seconde partie du liquide bleu très peu acidifiée au départ, celui-ci se décolore et un trouble apparaît. Tandis qu'il se dépose progressivement, on observe deux couches diversement colorée : une jaune brunâtre et une autre, légèrement verdâtre.

- De l'oxyde de titane est chauffé pendant 15 à 30 minutes dans de l'acide sulfurique concentré. Le liquide sirupeux blanc jaunâtre obtenu est ensuite versé en agitant dans de l'eau puis laissé à refroidir et décanter. Une portion du liquide décanté est ensuite transvasée dans une éprouvette où on verse alors progressivement une bonne quantité de solution de NaOH ou d'ammoniaque. Dans les deux cas, un louche se forme progressivement. En l'espace de quelques minutes, celui-ci se rassemble en un précipité blanc floconneux.
Si on remplace ces deux solutions alcalines par une solution de ferrocyanure de potassium, la réaction est plus lente et moins évidente. Au bout d'un long moment, on remarque l'apparition d'un louche et on note que la couleur vire vers le jaune verdâtre.
Dans la solution primitivement obtenue, allongée d'eau et laissée à refroidir, on verse un peu d'eau oxygénée. Une coloration jaune apparaît.
Tout cela démontre que l'acide sulfurique concentré réagit à chaud avec l'oxyde de titane, bien que faiblement.

Sels de Mercure, d'Argent et d'Or :

- On fait bouillir du sulfate de baryum avec du nitrate de mercure en solution chlorhydrique. On obtient un sulfate mercurique basique jaune qui a reçu le nom de turbith minéral.

- Dans une éprouvette, on mélange une solution de chlorure de baryum avec un sulfate de telle sorte qu'on obtienne un précipité de sulfate de baryum blanc. On verse ce précipité dans une solution de nitrate d'argent puis on chauffe. On obtient ainsi un précipité jaune qualifié également par certains de « turbith ».

- On fait chauffer un peu de nitrate de potassium dans HCl puis, quand ce mélange s'est un peu coloré, on y plonge des fragments de feuille d'or. L'or se « dissout » car ce mélange est une variante de l'eau régale.

Sels d'Antimoine :

- Dans une solution d'un sel d'antimoine, on place quelques cristaux d'hyposulfite (thiosulfate) de sodium et on chauffe. On obtiendra un précipité rouge brique.

- On fait bouillir du pentasulfure d'antimoine dans HCl. Du H_2S se dégage, du soufre se dépose et il reste une solution rose de trichlorure d'antimoine impur. Cette expérience constitue la première partie de la préparation du trichlorure d'antimoine pur telle qu'elle était pratiquée jadis.
Dans la solution chlorhydrique de chlorure d'antimoine obtenue, on verse ensuite une solution de thiosulfate de sodium. Il ne se passe rien. On chauffe. Peu à peu le liquide jaunit puis rougit. A l'ébullition, on arrête et on laisse reposer. Un précipité rouge se forme ; c'est le « vermillon d'antimoine » qui est le trisulfure d'antimoine amorphe Sb_2S_3.

Autres sels :

- On prépare d'une part une solution aqueuse d'une certaine quantité de chlorure de baryum et, d'autre part, une solution aqueuse contenant le double en poids de ferrocyanure de potassium. Chacune des solutions, relativement concentrée, est portée à ébullition. Cela fait, on les mélange et on laisse refroidir et reposer. Après plusieurs heures commencent à se déposer de beaux cristaux de ferrocyanure de baryum peu solubles dans l'eau.

- Dans une solution rose de chlorure de cobalt, on verse une solution de cyanure de sodium. Il se forme aussitôt un précipité brun qui s'éclaircit progressivement. On arrête de verser le cyanure de sodium avant que le liquide soit devenu limpide et on partage en deux parties égales. Dans la première, on continue à verser la solution de cyanure de sodium jusqu'à ce que le liquide devienne limpide et jaune. On la fait ensuite chauffer jusqu'à ébullition. Rien ne se passe. La seconde solution est chauffée jusqu'à ébullition.

On voit se former un précipité vert floconneux.

- On prépare une solution rose de sulfate de cobalt. On y verse une solution de bicarbonate de sodium et on chauffe. Il se forme un précipité violet de carbonate de cobalt. On ajoute quelques gouttes de HCl. Le liquide redevient transparent et rose car il s'est formé cette fois du chlorure de cobalt.

- Dans un flacon placé sur une plaque chauffante éteinte, on verse une solution rose de chlorure de cobalt. Dans celle-ci on verse un peu d'une solution de NaOH, sans trop mélanger. Deux couches se forment dans le liquide : une rose au-dessus et une bleue en-dessous. On chauffe. Trois couches se forment alors : une rose, une bleue et, tout en-dessous, une autre de couleur jaune-brun.
Si cette expérience est menée dès le départ sur un agitateur magnétique, la couleur passe très vite du rose au brun. L'ajout d'un peu d'eau oxygénée provoque une abondante mousse et le précipité devient alors beaucoup plus sombre (voir illustration 132). Ceci montre l'utilité de bien observer la formation d'un précipité dans toutes ses phases et à différentes températures.

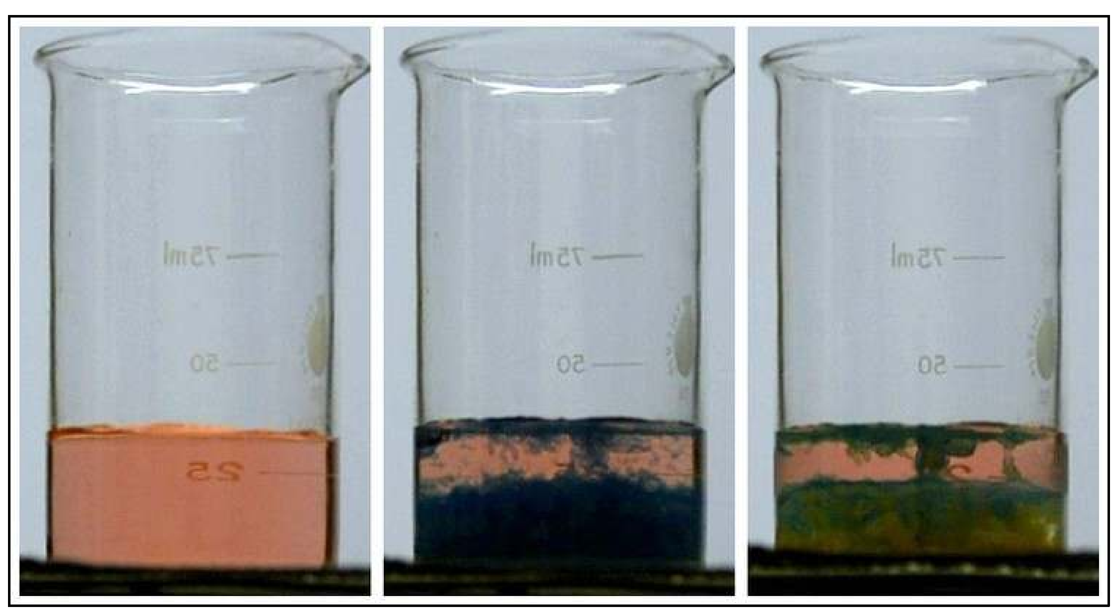


Illustration 132

- Dans un ballon ou un erlenmeyer, on mélange une solution aqueuse de chromate de potassium avec une solution aqueuse de sel neutre de cadmium. Dès la température ordinaire, on observe la formation lente d'un précipité jaune de chromate de cadmium. Celle-ci s'accélère fortement en chauffant le flacon jusqu'à température d'ébullition. Cela fait, on laisse reposer et on décante. Sur la poudre jaune citron qui reste dans le fond du flacon, on verse de l'ammoniaque. On obtient alors un liquide jaune parfaitement limpide constitué par une solution de chromate ammoniacal.

- On prépare une série d'éprouvettes contenant, chacune, soit une solution aqueuse de chlorure de strontium, soit une solution aqueuse de nitrate de strontium. On constate qu'à froid une solution de NaOH ne donne rien dans les deux solutions de sels de strontium. En revanche, à l'ébullition, un trouble apparaît. Idem si la solution NaOH est remplacée par une solution NH_4OH. Avec une solution de chromate de potassium, rien n'apparaît à froid dans la solution de chlorure de strontium tandis qu'un trouble apparaît dans la solution de nitrate de strontium. A chaud, un précipité blanc apparaît dans les deux solutions et se dépose rapidement.

- Un peu de perborate de sodium est placé dans une éprouvette contenant 4 ou 5 cm d'eau. On observe qu'il ne s'y dissout pas. On chauffe légèrement et la dissolution se fait très facilement. Ce liquide est alors versé dans une grande éprouvette contenant une solution aqueuse de chlorure de baryum. Aussitôt il se forme un précipité blanc grisâtre de borate de baryum très toxique qui se dépose rapidement.

- Dans un erlenmeyer ou un ballon, mélanger 1 partie de borax avec 2 parties et demie d'eau puis porter à ébullition pour dissoudre le tout. Laisser reposer un instant pour que le liquide s'éclaircisse. Chauffer

à nouveau jusqu'à premier bouillonnement puis verser HCl en agitant bien jusqu'à ce qu'un indicateur coloré signale une légère acidité. Refroidir énergiquement sous le robinet ou dans un bain d'eau glacée. Des flocons d'acide borique apparaissent. On teste cet acide dans un verre de montre en y faisant brûler un peu d'alcool qui donnera une flamme verte. On peut également faire réagir avec un papier curcuma sec.
La même expérience peut être réalisée en remplaçant HCl par H_2SO_4. Prudence en versant H_2SO_4 !

- Dans une grande éprouvette, on verse une pointe d'oxyde de bismuth (III), deux ou trois centimètres d'eau, quelques gouttes d'acide chlorhydrique et on chauffe jusqu'à légère ébullition. Ensuite, on verse un peu d'iodure de potassium. On obtient une belle coloration qui va du jaune à l'orange, selon les concentrations. Cette coloration ne se produit pas en l'absence d'oxyde de bismuth.
Même chose si on remplace HCl par HNO_3. Mais attention : à partir d'une certaine concentration, HNO_3 seul peut chasser l'iode de l'iodure de potassium. Cette expérience-là est donc moins démonstrative.
Rien ne se passe si on remplace l'iodure de potassium par du bromure de potassium.

- On fait chauffer une solution de chlorure d'ammonium ou de nitrate d'ammonium. Lorsqu'elle arrive presque à ébullition on y verse un peu de carbonate de lithium. Aussitôt on perçoit une forte odeur d'ammoniaque. C'est parce que le carbonate de lithium décompose les sels ammoniacaux en solution lorsqu'ils sont à température d'ébullition.

- Dans un erlenmeyer de 100 ou 150 ml on verse 1 cm d'eau distillée puis deux pointes de bleu de prusse et, enfin, une petite cuillerée de carbonate de strontium. Le mélange est d'un beau bleu mêlé de grains blancs de carbonate non dissout. On porte à ébullition deux minutes puis on filtre. Le liquide obtenu est teinté de jaune par du ferrocyanure de strontium.

14.5. REACTIONS AVEC DES SUBSTANCES ORGANIQUES

Acide acétique :

- Dans un petit bécher (pas plus de 50 ml) de forme haute et étroite, on verse de l'eau puis, lentement, de l'anhydride acétique en évitant de secouer. On constate que les deux liquides ne se mélangent pas mais produisent une sorte de « trémulation » à leur surface de séparation. On place le bécher sur une plaque chauffante et on chauffe lentement. On constate que les deux surfaces entre les liquides se marquent d'abord plus distinctement puis que des bulles ou des remous apparaissent entre elles. Peu à peu, des échanges entre les deux produits se font. On observe ainsi d'étranges formes qui s'interpénètrent. Puis, après que l'ensemble du liquide soit devenu translucide et non plus transparent, le liquide redevient brutalement transparent et ses deux composants sont alors complètement mélangés. Une odeur d'acide acétique se fait alors sentir. Pour effectuer cette expérience, il est important de se protéger derrière une paroi transparente en plexiglas. En effet, ce mélange est instable et peut d'un seul coup être propulsé en tous sens.

- Dans un ballon surmonté d'un long tube entouré d'un linge mouillé servant de réfrigérant, on chauffe une solution moyenne de permanganate de potassium mélangée d'un peu d'acide acétique. Le gaz qui s'échappe est envoyé dans un flacon laveur contenant de l'eau de chaux ou de baryte. Celle-ci se trouble rapidement tandis que de l'eau ruisselle le long du tube refroidi.

- Dans un ballon de 250 cc, on verse +/- 1cm³ de ferricyanure de potassium en cristaux, 80 ml d'eau distillée et 3 ou 4 cm³ d'acide acétique. On y place un bout de coton blanc puis on porte à ébullition une ou deux minutes. On verse le liquide devenu brun verdâtre et on rince le bout de coton devenu d'un beau bleu. On fait ensuite sécher. Cette teinture résiste en principe au lavage.

Acide lactique :

- Dans un ballon de 100 ml on verse 30 ml d'acide lactique puis 20 ml d'acide sulfurique concentré. Le mélange devient jaune foncé. On chauffe lentement après avoir couvert le ballon d'un bouchon avec tube de dégagement en forme de bec de canard. Le liquide commence à mousser tout en passant rapidement du jaune foncé au brun puis au noir. Lorsque le ballon est purgé, le gaz qui s'échappe est enflammé :

c'est du monoxyde de carbone. Le liquide devient bientôt charbonneux et dégage alors une odeur de sucre brûlé, raison pour laquelle ce mélange ne peut guère être utilisé pour produire du CO en laboratoire.

- Dans un ballon, on fait un mélange moitié/moitié d'acide lactique et d'acide nitrique concentré. Ensuite on chauffe. Il se dégage d'abord des vapeurs blanches puis d'abondantes vapeur rutilantes qu'il faut impérativement éviter de respirer. Quand la réaction est terminée, on verse lentement le liquide dans une solution d'un sel de calcium soluble comme par exemple le chlorure de calcium. Un précipité blanc, qui ne se manifeste parfois que lentement, atteste de la formation d'acide oxalique.

Acide oxalique :

- On prépare un mélange de 15 ml de HCl concentré et 15 ml de HNO_3 concentré, ce qui fait de l'eau régale. On y verse une solution de 4 gr d'acide oxalique dans 50 ml d'eau. On fait bouillir. Rien ne se passe. On ajoute un peu de sulfate de manganèse en solution. Il y a alors dégagement de CO_2 et vapeurs nitreuses qu'il ne faut pas respirer.

Acide tartrique :

- Dans un ballon de deux litres, on place deux à 3 cm d'une solution d'acide tartrique et une petite cuillerée de peroxyde de manganèse. On chauffe et on fait passer le gaz qui se dégage dans de l'eau de chaux. Un fort précipité de carbonate de calcium qui disparaît assez rapidement montre que beaucoup de CO_2 se dégage. On poursuit un peu le chauffage puis on laisse refroidir. L'odeur caractéristique de l'acide formique peut alors être remarquée.

- Dans un erlenmeyer, on verse une solution aqueuse de permanganate de potassium dans une solution aqueuse de tannin. Un léger changement de coloration se manifeste. On bouche à l'aide d'un bouchon laissant passer un tube raccordé à un flacon où l'on a placé de l'eau de baryte. On chauffe lentement. L'eau de baryte devient trouble et blanche par suite d'un dégagement de CO_2. Enfin, le liquide commence à se décolorer pour devenir bientôt complètement incolore. Des fragments noirs de MnO_2 y flottent.

- On mélange une petite quantité d'acide tartrique avec moitié moins en poids de résorcine puis on noie dans H_2SO_4. On chauffe doucement. On obtient ainsi un liquide rouge sang. Dilué, ce liquide devient brun.

Acide citrique :

- Dans un erlenmeyer placé sur agitateur magnétique chauffant, on fait chauffer jusqu'à ébullition une solution saturée d'acide citrique dans l'alcool éthylique. On a soin de placer deux gouttes de phénolphtaléine dans ce liquide transparent. Sitôt l'ébullition obtenue, on arrête le chauffage et on fait couler lentement de l'ammoniaque dans le flacon tout en agitant. Au début, il se forme un précipité blanc qui, peu à peu, disparaît jusqu'à ce que le liquide devienne rose. On remue jusqu'à ce que le « louche » disparaisse. Dans le fond du flacon, on observe alors un dépôt huileux légèrement jaunâtre d'une forme de citrate d'ammonium qui ne se cristallise pas. Prendre soin de diriger les vapeurs d'alcool à l'extérieur.

Acide picrique :

ACIDE PICRIQUE = DANGER !

L'acide picrique est assez rarement présent dans des laboratoires amateurs sous une forme solide en raison des dangers de sa conservation. Celle-ci n'est pourtant pas compliquée. Il suffit de disposer d'un flacon bien étanche. On place l'acide solide et hydraté dans le fond du flacon et on dispose en son intérieur un plus petit flacon qui contiendra un morceau de papier filtre mouillé. Une fois le flacon refermé, l'évaporation de l'eau suffira à maintenir dans le flacon l'humidité nécessaire au stockage sans danger.

- Dans une petite éprouvette (6 à 8 mm de diamètre), on met un peu d'acide picrique, de MnO_2 et deux gouttes de H_2SO_4. On chauffe. Des vapeurs nitreuses se dégagent. On doit utiliser très peu de matière et bien mélanger au départ parce que l'acide picrique, chauffé seul, explose.

- Dans un erlenmeyer, on verse 1 partie d'acide picrique + 2 parties de cyanure de Na + 9 parties d'eau. On fait bouillir. Le liquide devient rouge. Attendre son refroidissement. Des cristaux d'isopurpurate de Na se déposent. Une minuscule trace d'ammoniaque peut aider la réaction.

Acide butyrique :

- Dans un ballon de 50 ou 100 ml à col étroit, on verse un peu d'acide butyrique et la même quantité d'acide nitrique, le tout ne devant pas remplir la moitié du ballon. On chauffe sans cependant placer un bouchon dans le col. D'abord on observe que des vapeurs blanches se dégagent tandis que le mélange bout à gros bouillons et que le liquide devient rouge-brun. Puis, subitement, l'ébullition semble se calmer. On continue à chauffer. Soudain, un jet de liquide et de gaz sort du ballon. Ce jet peut atteindre plus d'un mètre de hauteur ! Cette expérience, dangereuse, doit se faire impérativement à l'air libre et l'on doit s'écarter du foyer de combustion d'au minimum deux mètres. Se trouver derrière une surface de protection transparente est encore mieux.

- Dans un ballon ou un erlenmeyer, on verse une spatulée de permanganate de potassium, un peu d'eau et un peu d'une solution de NaOH. Enfin, on verse une quantité égale d'acide butyrique et on chauffe. On constate ainsi un dégagement de CO_2 et le permanganate prend une couleur brune.

Tannin (Acide tannique) :

- On mélange H_2SO_4 avec du tannin en poudre et on agite. Il se forme un liquide jaune qui, chauffé, devient brun puis mauve.

- Dans une solution d'acide tannique, on verse un peu de dioxyde de manganèse et on chauffe. On peut constater que du CO_2 se dégage en le faisant réagir avec de l'eau de baryte. Lorsque le liquide s'est refroidi, on constate qu'il s'est formé une substance brune.

Saccharose, Glucose :

- Dans un ballon de 2 litres, on place 40 gr de sucre et 200 ml de HNO_3. On chauffe légèrement. Rapidement, des vapeurs rutilantes envahissent le ballon puis s'échappent. Dès lors, on peut couper le chauffage, la réaction continuant longtemps seule. Prévoir une évacuation des vapeurs qui sont dangereuses à respirer ! Lentement, la réaction cesse. On recommence à chauffer pour que les dernières vapeurs rutilantes se dégagent et on verse le liquide dans une coupelle qu'on chauffe jusqu'à réduction d'au moins la moitié. Enfin, on laisse évaporer lentement. Des cristaux d'acide oxalique vont se séparer progressivement du liquide (voir illustration 133). L'expérience peut également être faite avec diverses fécules ou de l'amidon. Travailler à l'air libre et bien se protéger derrière un écran car cette réaction peut être, parfois, de nature explosive.



Illustration 133

- Dans une longue éprouvette, on place parties égales de glucose et de MnO_2. Ensuite, on verse par-dessus de l'acide sulfurique concentré et on relie l'éprouvette à un drechsel contenant de l'eau de baryte ou de l'eau de chaux. Un dégagement de gaz commence déjà à froid, mais il suffit d'un peu chauffer pour le rendre plus important et voir des fumées blanches envahir l'éprouvette. Très rapidement le CO_2 qui se dégage trouble le liquide réactif. L'odeur des fumées indique qu'il s'agit d'acide formique.

Phénol :

- On dilue 30 gr de phénol dans 30 gr d'acide sulfurique concentré en chauffant très légèrement. Puis on refroidit. On place dans un très grand ballon (au moins 2 à 3 litres) et on y verse 100 gr de HNO_3 concentré dilué dans son égal volume d'eau. La réaction est très vive, la température s'élève fortement et il y a d'abondantes vapeurs rutilantes qu'il ne faut surtout pas respirer. Il est préférable de placer le ballon dans un bain réfrigérant. Quand la réaction est calmée, on chauffe progressivement jusqu'à ce que les vapeurs rutilantes cessent de se produire. On fait ensuite refroidir dans un bain d'eau glacée, puis on dilue à l'aide d'eau glacée elle aussi. L'eau se colore en jaune et des cristaux d'acide picrique se précipitent. Dans le flacon, il reste une substance huileuse qu'il faut nettoyer alternativement par HNO_3 et H_2O.
Autre manière de procéder avec d'autres proportions : on mélange 1 part de phénol à 5 parts de H_2SO_4 puis on introduit peu à peu ce mélange dans 7 parts de HNO_3 (densité 1,38) en remuant sans arrêt et sans dépasser 10° (travailler dans de la glace). Quand ce mélange est terminé, on chauffe au bain marie à 80-90° jusqu'à ce qu'on perçoive un dégagement gazeux. On laisse alors refroidir. Le liquide est fortement coloré en jaune par l'acide picrique qui s'est formé.
L'acide produit n'est pas pur. Il ne faut pas chercher à sécher les cristaux d'acide picrique parce qu'ils acquièrent alors un caractère nettement explosif. Cette expérience, telle quelle, n'est donc qu'une curiosité de laboratoire.

- Dans un ballon ou une éprouvette en boro 3.3 on verse une solution de phénol dans le chloroforme. On ajoute quelques grains de KOH et on plonge dans un bain marie à +/- 80°. Une réaction quelque peu tumultueuse se manifeste rapidement. Le liquide passe du transparent au jaune, puis au brun et enfin au rose (acide rosolique) tout en devenant de plus en plus pâteux.
Si, au lieu de chloroforme, on utilise du tétrachlorure de carbone et qu'on plonge dans un bain marie à 100°, on observe un rosissement du liquide puis la totalité se cristallise.

- Dans un petit ballon, on mélange de l'acide oxalique, du phénol et de l'acide sulfurique concentré. On chauffe lentement. Une coloration rose apparaît : c'est de l'acide rosolique. En continuant à chauffer et en fonction des quantités de réactifs, on obtient d'autres matières colorantes comme l'aurine jaune-brun ou même la coralline.

- Sur une quantité de phénol grosse comme un pois, on verse 3 ou 4 ml de H_2SO_4 concentré et on agite. Dans un premier temps, le liquide devient légèrement brun. On laisse reposer. Peu à peu, le liquide vire alors au bleu ciel tendre. Si on agite, on voit une partie brun-vert qui se forme là où le liquide est en contact avec l'air. L'ensemble devient ensuite nettement plus bleu. On chauffe. Le liquide s'éclaircit, puis passe lentement au brun très clair puis au noir charbonneux.

- Sur une hauteur de +/- 5 cm, on remplit une éprouvette d'eau de javel puis on y verse du phénol pour en tapisser le fond. Le phénol semble se diluer lentement sans autre changement apparent du liquide. On chauffe alors ce dernier. Il devient brun et une odeur pénétrante, assez agréable, se dégage. Il s'est formé du trichlorophénol qu'il faut cependant éviter de respirer en quantité car il est suspecté d'être cancérigène.

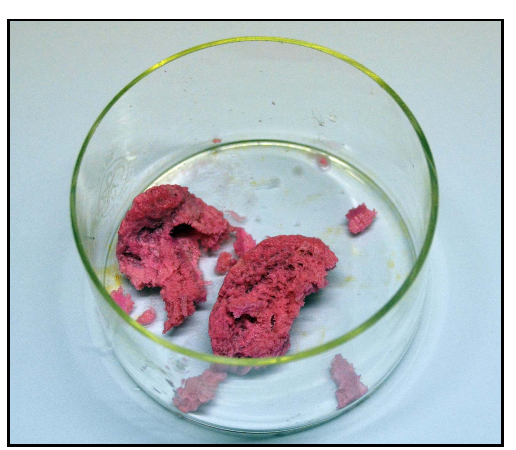


Illustration 134

- Voici comment obtenir simplement une résine de type phénoplaste. Sur agitateur magnétique, on commence par mélanger, dans un bécher de 200 ml, 20 gr de phénol avec 25 gr de formol à 35%. Lorsque tout le phénol est dissout, on incorpore dans ce mélange 55 ml d'acide acétique glacial. On obtient ainsi un liquide bien transparent très légèrement coloré. On retire le bécher de l'agitateur et on prend 25 ml de son contenu qu'on verse dans un autre bécher de 200 ml qu'on pose lui aussi sur l'agitateur. Cela fait, on verse dans ce bécher 15 ml de HCl à 35%. Rien ne semble se passer tandis que l'aimant de l'agitateur continue de tourner dans le bécher. Mais soudain, après une ou deux minutes, le liquide devient brusquement laiteux puis de plus en plus rose. Bientôt, quelque chose se solidifie dedans et l'aimant s'en trouve bloqué. On stoppe l'agitateur, on attend une ou deux minutes puis on rince le flacon. Il s'y trouve une sorte d'éponge rose assez dense

dans laquelle l'aimant est emprisonné comme dans une gangue. Il est cependant assez aisé de briser cette gangue pour récupérer l'aimant. Cette matière rose est une résine phénoplaste qui, séchée, se conserve parfaitement en l'état (illustration134). Telle que décrite ici, cette expérience est absolument sans danger. Néanmoins, la réaction peut parfois se produire assez brutalement. Lors de la seconde phase de l'expérience, il vaut donc mieux se tenir à distance respectable du bécher.

Aldehyde formique ou formol :

- Dans une éprouvette ordinaire, on place +/- 1 cm d'épaisseur de poudre de résorcine. On ajoute un centimètre d'eau et un centimètre de formol. A cela on ajoute trois gouttes de solution NaOH et on chauffe progressivement en touillant à l'aide d'une baguette de verre. Le liquide, de rosé, devient progressivement brun clair. Lorsqu'il se met à bouillir, il s'épaissit et, bientôt, il n'est plus possible de le mélanger. On fragmente alors la matière à l'aide de la baguette et on la reçoit dans un cristallisoir où, au fil des jours, cette résine phénolique va noircir et durcir. L'éprouvette peut se nettoyer (sans trop attendre) à l'acétone.

- Dans une éprouvette, on met de l'urée et on vide par-dessus 3 cm de formol additionné d'un cinquième de HCl. Déjà à froid il se forme une sorte de résine blanche quelque peu semblable au formica. La réaction est plus rapide si on chauffe légèrement.

- Dans une éprouvette, on vide un peu de réactif de Nessler (Voir sa préparation au chapitre 3.2.). Par-dessus, on verse un peu de formol. Le liquide devient gris très foncé. On chauffe et on laisse décanter. Sous un liquide transparent une couche grise se dépose. On verse le liquide et on ajoute HNO_3 concentré. On observe un dégagement de vapeurs rutilantes et la formation d'un précipité d'un beau rouge brique qui apparaît d'autant mieux qu'on chauffe un peu.

Thymol et menthol :

- Une solution de thymol dans l’acide sulfurique concentré donne un liquide vert. Chauffé, il passe au jaune, puis vire progressivement à l’orange, au rouge sang, puis au brun et, enfin, à un rose sale. Si le tymol n’est pas pur et que la solution de départ n’est pas fraîche, elle a tendance à charbonner.

- Un peu de thymol est dissout dans de l’acide acétique. On y ajoute ensuite de l’acide sulfurique concentré et on chauffe. On obtient une coloration variable du jaune au mauve, selon la quantité des réactifs utilisés.

- Dans une éprouvette, on place un peu de thymol et un grain de KOH. Par-dessus, on verse un ml de chloroforme et on chauffe lentement. La couleur passe bientôt du rose au rouge violacé.

Urée :

- On tapisse le fond d’un grand ballon à fond plat avec de l’urée et on verse par-dessus du H_2SO_4 concentré. On ferme à l’aide d’un bouchon de caoutchouc traversé par un tube en T bouché d’un côté à l’aide d’un petit bouchon en caoutchouc et conduisant de l’autre côté à deux flacons laveurs consécutifs. Dans le premier de ceux-ci on place simplement un papier indicateur mouillé. Dans le second, très peu d’eau de baryte. On chauffe lentement. Le papier indicateur signale un PH très basique (dégagement de NH_3). L'eau de baryte devient trouble car il se dégage aussi du CO_2.
Si on avait utilisé, au départ, HCl, un papier indicateur de PH aurait d'abord indiqué une acidité à cause d'un premier dégagement de HCl, puis il aurait viré à un PH basique avec formation d'un nuage de chlorure d'ammonium dans le flacon laveur.
En remplaçant l'acide par de l'hypochlorite de Na, on a un dégagement de CO_2 et de N_2 ce dernier n’étant pas facilement identifiable.
ATTENTION : cette réaction peut parfois s’emballer et produire alors beaucoup de gaz. C’est pourquoi il faut utiliser un ballon plutôt qu’un erlenmeyer et veiller à ce que le volume de celui-ci soit quatre à cinq fois plus grand que les volumes de réactifs qu’il contient au départ. En cas d’emballement, on facilite l’a dispersion des gaz en ôtant le petit bouchon de posé sur la seconde branche du tube en T fixé dans le bouchon de caoutchouc. Les gaz qui se dégagent n’ont en effet aucun effet toxique et ne sont ni comburants ni explosifs.

- On prépare une solution aqueuse concentrée d'urée et on la divise ensuite en trois parties. La première est chauffée et on constate le dégagement de NH_3 et de CO_2. Dans la seconde, on ajoute un peu d'une solution de NaOH et on chauffe. Cette fois, il ne se dégage plus que du NH_3. Dans la troisième, on ajoute de l'acide sulfurique dilué et on chauffe. Cette fois, il ne se dégage plus que du CO_2.

Naphtaline :

- On place de la naphtaline dans de l'acide nitrique concentré et on chauffe. La naphtaline disparaît rapidement tandis que le liquide se colore en jaune et qu'apparaissent des vapeurs nitreuses rouges. On cesse de chauffer et on laisse refroidir. On obtient ainsi des cristaux jaunes de naphtaline nitrée solubles dans l'eau en un liquide blanc-jaune. En poursuivant l'ébullition ou en ajoutant H_2SO_4, on obtiendrait d'autres dérivés (naphtaline binitrée, trinitrée, quadrinitrée...) de moins en moins solubles dans les dissolvants et fusibles à une température de plus en plus élevée.


Illustration 135

- On dissout de la naphtaline dans de l'acide acétique, on ajoute une quantité plus ou moins égale en volume d'acide nitrique et on chauffe à reflux pendant une demie heure. Au tout début, le liquide se colore rapidement en jaune tandis que se dégage une bouffée de vapeurs rutilantes. Puis les vapeurs cessent et la couleur du liquide ne varie plus. On laisse refroidir puis on ajoute de l'eau, on agite et on laisse reposer. Au départ, le liquide se trouble complètement et prend une couleur jaune soufré. Puis, en l'espace d'une demi-heure, un globule jaune insoluble dans l'eau se dépose au fond tandis que du fond et de la surface du liquide jaillissent de très fines aiguilles cristallines solubles dans l'eau (voir illustration 135).

- Dans un kjeldahl d'au moins 500 ml tenu verticalement, on mélange 8 parts de naphtaline avec 3 parts de H_2SO_4 concentré de telle sorte que ce mélange ne remplisse la panse de l'appareil qu'au quart de sa hauteur, voire moins même. On chauffe lentement. La naphtaline disparaît peu à peu dans l'acide et à un peu plus de 180° un corps charbonneux tombe vers le fond du ballon tandis que s'échappent des fumées blanches et que des crépitements se font entendre. On laisse alors refroidir en obturant le col par un verre de montre. Tout le ballon se trouvera bientôt rempli de cristaux en forme de plumes qui commenceront par flotter dans l'espace interne du vaisseau avant de recouvrir sa surface interne en s'y accrochant. On verse ensuite 4 parts d'eau bouillante et l'on observe qu'il y a là deux corps différents. L'un, brun, et l'autre verdâtre. Le nettoyage du ballon peut se faire aisément à l'acétone.

Camphre :

- On chauffe du camphre dans de l'acide nitrique dilué. Il se forme d'abord une pellicule sur la surface du liquide puis on perçoit l'odeur particulière de l'acide camphorique. Le camphre a tendance à se sublimer assez vite. Par conséquent, un montage idéal semble être un chauffage à reflux utilisant un réfrigérant vertical ouvert à son sommet et dans lequel les vapeurs d'acide et le camphre se refroidiront sans cesse et se mélangeront en retombant dans le flacon.

- Dans une éprouvette, on place du camphre et de l'acide sulfurique. Déjà à froid l'acide commence à se colorer en jaune. On chauffe et le liquide devient rouge puis complètement noir.

Aniline :

- Dans une grande éprouvette, on met un centimètre d'aniline puis un centimètre de HNO_3. On chauffe lentement. Il se produit une coloration bleue ou verte. La réaction a tendance à s'emballer en produisant des vapeurs nitreuse et en charbonnant.

- On fait une solution d'hydroxyde de sodium dans +/- 60 ml d'alcool éthylique et on la divise en deux parties qu'on place chacune dans un petit ballon de 100ml. On verse un peu de chloroforme dans chacun des deux ballons et deux ou trois gouttes d'aniline dans l'un d'eux. Ensuite, on chauffe chacun des deux ballons (chauffage sans flamme à cause des vapeurs explosives de chloroforme). Dans le ballon ne

contenant pas d’aniline il se forme rapidement un nuage blanc de formiate de sodium. Dans le second, il se forme un précipité et une substance à odeur repoussante et tenace qu’on nomme phényl carbylamine ou phenyl isocyanide (C_6H_5NC).

- Dans une éprouvette, on verse 1 à 2 ml de chloroforme puis 1 à 2 ml d'une solution alcoolique fraîche d'hydroxyde de potassium et, enfin, 2 ou 3 gouttes d'aniline. On chauffe. Le liquide devient blanc et grumeleux tandis qu'une odeur désagréable d'isocyanobenzène toxique apparaît. Eviter de trop respirer cette substance.

- Dans une éprouvette, on verse une pointe de lancette de PbO_2 puis quelques gouttes d'acide nitrique concentré. Enfin, on y laisse tomber une ou deux gouttes d'aniline. On obtient ainsi une coloration verte qui, par chauffage, passe au bleu puis au rouge.

- Dans une éprouvette, on verse 0,5 ml d'acide nitrique concentré puis une pointe de lancette de bichromate de potassium. On agite puis on y laisse tomber une goutte d'aniline. En agitant, on observe plusieurs couleurs comme le jaune, le bleu, le vert. En chauffant, le liquide devient rouge.
ATTENTION : en chauffant, il peut arriver qu'une flamme jaillisse subitement dans l'éprouvette. C’est pourquoi il convient de travailler sur très peu de substance.

- Dans une éprouvette, on verse 0,5 ml d'acide nitrique concentré à quoi on a ajouté une pointe de lancette de permanganate de potassium. On agite et on y laisse tomber une goutte d'aniline. On obtient alors une coloration variable qui peut aller du rouge au bleu en passant par le vert, surtout si on chauffe légèrement.

- Dans un ballon de 250ml, on verse 50 ml d’eau, puis 1 ml d’aniline. Cette dernière forme des gouttes insolubles. On verse encore 20 ml d’acide acétique. L’aniline se dissout alors en un liquide jaune très pale. On chauffe ensuite très légèrement et on y verse un peu d’une solution de nitrite de sodium. Le liquide prend aussitôt une coloration jaune or qu’il ne conserve pas. En effet, à mesure que le liquide s’échauffe, on voit s’y former des nuages opaques passant par l’orange, le rouge brique, le jaune terre de sienne, puis enfin au brun et au noir. Si on verse moins de nitrite, la solution restera d’un jaune très foncé. On ajoute ensuite un peu de HCl et on agite. Cette fois, on obtient un liquide d’un rouge très sombre mais transparent sous faible épaisseur. Si on ajoute de l’hydroxyde de sodium, la solution vire au jaune. On a fabriqué ainsi un véritable indicateur coloré ! Le ballon, quant à lui, devra éventuellement se nettoyer ensuite à l’acétone, comme souvent avec des dérivés d’aniline.

- Quelques parcelles d'iodoforme sont mélangées à 1 ou 2 ml d'aniline et on fait bouillir quelques instants On obtient une coloration rouge. Si on a mis trop d'iodoforme et que la coloration est trop forte, on la dilue à l'alcool.

- Dans une éprouvette, on verse quelques gouttes d'acide nitrique concentré puis une pointe de lancette de bioxyde de manganèse. On agite puis on y laisse tomber une goutte d'aniline. En chauffant, le liquide très foncé qui s'est formé vire au rouge-brun.

Résorcine :

- On prépare une solution aqueuse de résorcine. On y verse ensuite une solution de nitrite de sodium. Il ne se passe rien à froid, mais à chaud on obtient une coloration jaune.

- Un peu de résorcine est placée dans une éprouvette. On y vide ensuite un ou deux ml de solution d'hydroxyde de potassium. Déjà à froid, au bout de quelques minutes, une légère coloration jaune apparaît. Elle devient bien plus nette en chauffant jusqu'à ébullition. Si, avant de chauffer, on ajoute quelques goutte de chloroforme, on obtient une coloration rose à rouge, en fonction des concentrations réciproques.

- Dans une grande éprouvette, on met un peu de résorcine et on verse par-dessus une solution de NaOH. Une couleur bleue-mauve apparaît. On ajoute du chloroforme et on agite. Il se forme deux couches dont une colorée en rose-rouge située au-dessus de l'autre. Si on chauffe légèrement, la coloration vire au rouge rubis.

Autres :

- Dans une éprouvette, on prépare un peu de liqueur de Fehling couleur bleu céleste et on y ajoute quelques gouttes de chloroforme. On chauffe prudemment. Progressivement la couleur vire au vert puis au brun. On laisse décanter. Une couche d'oxyde cuivreux rouge se dépose alors.

- Dans un petit ballon, on fait chauffer un peu d'alcool amylique, du bichromate de potassium et un peu de H_2SO_4. Très vite, le liquide se colore en vert puis en bleu-vert tandis qu'une odeur agréable s'échappe du ballon. Elle est constituée d'un mélange d'aldéhyde et surtout d'acide valérianique.

- Dans un petit ballon, on fait chauffer un peu d'alcool amylique, de l'acide sulfurique et de l'acide acétique. Très vite la coloration devient rose puis rouge et, enfin, brune tandis qu'une agréable odeur de poire, formée d'acétate d'amyle, s'échappe du ballon.

- Dans un large tube à essai on place un peu d'iodoforme et le double ou triple de résorcine. On ajoute 2 ml d'alcool éthylique et quelques gouttes de NaOH en solution. En chauffant un moment à ébullition, on obtient une coloration rouge.

- Si on chauffe de l'iodoforme avec de l'acide nitrique ou de l'acide sulfurique, dans les deux cas il se dégage rapidement de l'iode. La couleur des deux liquides est cependant bien différente au final selon qu'on utilise l'un ou l'autre de des acides.

- Dans un petit erlenmeyer, dissoudre un peu d'aspirine (acide acétylsalicylique) dans de l'eau et ajouter un peu de NaOH. Faire bouillir et laisser refroidir. Si l'on ajoute ensuite H_2SO_4 concentré il se forme un trouble ou un précipité, selon les concentrations utilisées.

- Dans un petit ballon, on mélange moitié/moitié d'acide lactique pur avec une solution concentrée de $KMnO_4$ et on chauffe doucement. A froid le mélange devient brun. A chaud, il s'éclaircit complètement et de l'acetaldehyde se dégage, reconnaissable à son odeur caractéristique ressemblant un peu aux pommes.

- Si à de l'eau mélangée d'amidon on ajoute un peu d'une solution de NaOH puis de l'eau iodée, on obtient un liquide mauve ou presque noir selon la quantité d'eau iodée utilisée. Lentement, cependant, le liquide se décolore et devient rougeâtre puis rose. Chauffer accélère la réaction et, à l'ébullition, le liquide devient complètement transparent après avoir pris une apparence laiteuse.

- Identifier la présence d'éthanol grâce à une solution aqueuse faible de permanganate de potassium qui change alors de couleur est une méthode d'analyse basique assez classique. Mais il existe une autre manière de faire réagir le permanganate avec l'alcool éthylique. Pour ce faire, on place un flacon contenant de l'alcool éthylique sur un agitateur magnétique chauffant. On commence par verser une quantité grosse comme un quart de pois de permanganate dans l'alcool et on fait tourner l'agitateur. Le liquide se colore bientôt en violet mais rien d'autre ne se passe. On ajoute cette fois une spatule de permanganate et on surmonte le flacon d'un réfrigérant droit alimenté en eau. On chauffe progressivement. Le liquide prend assez rapidement une teinte rouge vineux puis vire au brun clair ou foncé, selon qu'on ajoute encore du permanganate par la partie supérieure du réfrigérant. L'alcool se met à bouillir et on laisse agir ainsi quelques minutes avant d'arrêter l'agitation et le chauffage. On retire le flacon de l'agitateur encore chaud et on laisse refroidir puis décanter dans un long tube. On voit alors se déposer une substance brune qui, séparée du liquide et mise en contact avec HCl donne du chlore. On identifie ainsi le dioxyde de manganèse.

-Dans une grande éprouvette (+/- 25 à 30mm de diamètre) on mélange une pointe de couteau d'hydrate de terpine à 3 cm d'eau et l'on fait chauffer. On obtient ainsi rapidement une solution limpide. On y ajoute alors 1 à 2 cm³ de H_2SO_4 dilué à moitié et on chauffe à nouveau. La solution se trouble et dégage une odeur aromatique agréable. Il s'est formé un terpinol utilisé en parfumerie. H_2SO_4 peut être remplacé par HCl, mais le résultat est moins bon.

- Un peu d'hydrate de terpine est placé dans une éprouvette. Par-dessus, on verse alors deux ou trois gouttes de H_2SO_4. Déjà, à froid, il y a rosissement de la matière. On chauffe. Alors la matière prend une couleur d'un beau rouge.

- Dans un vase allongé, on verse 200 ml d'eau, 10 ml d'acide sulfurique concentré et une petite cuillerée

à café d'amidon de riz ou de froment. On mélange bien le tout et on y fait arriver, par un tube large, de la vapeur d'eau sortant directement d'un flacon où l'on fait bouillir de l'eau. Peu à peu, le liquide, qu'on prend soin de bien mélanger, s'éclaircit. Périodiquement, on en teste le contenu au moyen d'eau iodée. Au début, celle-ci donne une teinte bleue-noire signalant l'amidon. Puis, un moment donné, cette teinte passe au rouge-brun parce que le liquide ne contient plus d'amidon mais de la dextrine. Enfin, après une vingtaine de minutes au moins, l'eau iodée ne donne plus aucune réaction. C'est parce qu'il s'est formé du glucose qu'il convient alors de séparer du reste. On verse le liquide chaud dans un grand bécher et on neutralise l'acide restant par du carbonate de potassium en poudre. Il y a alors beaucoup de mousse, dégagement de CO_2 et précipitation de sulfate de calcium insoluble. Si l'ensemble devient trop pâteux et continue de réagir à chaque nouvelle addition de carbonate, on peut ajouter un peu d'eau. Lorsque de nouvelles additions de carbonate ne réagissent plus et que le Ph est devenu neutre, on filtre à l'aide d'un entonnoir de type buchner car un entonnoir classique agirait trop lentement en raison du caractère fort pâteux de l'ensemble. On recueille donc ainsi un liquide presque incolore qu'il faut ensuite évaporer dans une capsule jusqu'à consistance plus sirupeuse. Par refroidissement ou évaporation à l'air libre, la solution cristallise enfin. Le glucose peut être goûté et servir pour une réaction à la liqueur de Fehling.

- Dans un ballon de 250 à 300 ml on verse 15 gr d'acétone et 30 gr d'acide nitrique concentré mais pas fumant. Un nuage blanc apparaît. On fait chauffer lentement à l'extérieur et en milieu dégagé. Le nuage disparaît progressivement puis les premiers bouillons apparaissent dans le liquide. On cesse aussitôt de chauffer et on attend à distance d'au moins deux mètres. Un moment donné, brusquement, la réaction s'emballe et du liquide est même projeté au dehors du vase tandis que des torrents de gaz rouge (NO_2) s'échappent. C'est parce que cette réaction engendre également de l'acide cyanhydrique qu'il faut impérativement réaliser cette expérience dangereuse en milieu extérieur et dégagé.

- Dans un erlenmeyer, on verse une cuillerée à café de gomme arabique et on l'arrose copieusement d'acide sulfurique bien dilué. On chauffe autant qu'il le faut pour que le liquide se mette à bouillir et devienne limpide et brun sans plus mousser. On laisse refroidir et on renifle l'odeur qui se dégage du flacon. C'est celle de la sauce caramel faite à base de sucre et d'eau. On fait le test à la liqueur de Fehling et l'on constate un précipité rouge signalant la formation de glucose.

- Sur du blanc d'oeuf on verse du HNO_3 et on chauffe. On obtient une coloration jaune qui est la même que celle que prend la peau à la suite d'une brûlure avec cet acide. Si on ajoute ensuite NH_4OH, la couleur vire à l'orange.

15. DISTILLATIONS ET AUTRES OPERATIONS SEMBLABLES

15.1. LES EXTRACTIONS


Illustration 136

Dans certains cas relevant principalement de la chimie organique, on peut être amené à extraire une substance d'un corps solide, comme par exemple des plantes, en utilisant un solvant approprié. On recourt alors à un appareil spécial dit « soxhlet » du nom de son concepteur Franz von Soxhlet (1848 - 1926).

Ce soxhlet est surmonté lui-même d'un réfrigérant. Les chimistes professionnels en choisissent généralement un de type dimroth, du nom de son concepteur Otto Dimroth (1872 - 1940), dans lequel l'eau froide circule dans un serpentin central simple ou double. C'est donc sur ce serpentin que se condensent les vapeurs. Si ce type de réfrigérant se montre très efficace, il n'en est pas moins bien plus fragile et coûteux qu'un réfrigérant classique et n'est nullement indispensable.

Pour extraire, par exemple, le principe colorant du bois de campêche au moyen d'alcool éthylique, on commence par placer des morceaux de bois de campêche dans le soxhlet en prenant soin d'obturer son petit tube latéral par un tampon à démaquiller, ce qui permet de se passer des coûteuse carottes spéciales prévues pour être disposées dans cet appareil. Mais on aurait pu tout aussi bien enfermer les morceaux de bois de campêche dans un fin voile de rideaux. Le but du tampon ou du voile est simplement d'empêcher que de petits morceaux de matière viennent se coincer dans le fin tube latéral du soxhlet où il serait impossible ou très difficile de les déloger ensuite (illustration136).

On place l'alcool dans un flacon à col rodé sur lequel on fixe le soxhlet puis on surmonte ce dernier du réfrigérant. On commence à chauffer le flacon. Les vapeurs d'alcool montent par le gros tube latéral du soxhlet et s'engouffrent dans le réfrigérant où elles sont arrêtées et retombent, sous forme d'un liquide chaud, dans la cavité principale du soxhlet. Là, ce liquide baigne les morceaux de bois de campêche jusqu'à ce que son niveau atteigne celui de la courbe du petit tube latéral du sohxlet. Un phénomène de siphon s'amorce

alors et tout le liquide contenu dans le soxhlet retourne dans le flacon principal où il est à nouveau chauffé. Ainsi se termine un premier cycle d'extraction qui sera suivi d'autant d'autres que nécessaire, jusqu'à ce que le liquide baignant les fragments de bois de campêche s'écoule quasi transparent et non plus coloré. A ce moment-là, on pourra estimer que l'extraction du principe colorant est terminée.

15.2. LES DISTILLATIONS

Les distillations peuvent avoir trois buts différents :

1°) liquéfier une substance qui se dégage d'une réaction à l'état de vapeurs.
2°) concentrer une substance liquide.
3°) extraire une substance d'un mélange dont les constituants ont des points d'ébullition nettement différents.

Dans les deux premiers cas on parlera de distillations simples. Dans le troisième il s'agira d'une distillation fractionnée effectuée à l'aide d'une colonne de Vigreux ou à anneaux de Raschig.

Selon les cas, le montage pourra ne comprendra qu'un simple ballon à tubulure latérale et un réfrigérant assemblés par des bouchons en caoutchouc, soit des verreries beaucoup plus complexes permettant d'ajouter périodiquement un réactif, de recueillir le liquide à l'abri de l'air tout en permettant l'évacuation de certains gaz, ou même de travailler à faible pression ce qui permet de diminuer la température de distillation.

- Une expérience démonstrative et sans danger, consiste à concentrer une solution saline (ex : solution de sulfate de cuivre) en la distillant. On prend une masse assez importante de solution (par exemple 750 ml) et on la chauffe à feu bien fort en raccordant le réfrigérant au plus près du ballon. On recueillera ainsi de l'eau distillée pendant que, dans le ballon, la solution saline ne cessera de se concentrer.

- Une autre distillation démonstrative mais nettement plus dangereuses, consiste à obtenir un acide nitrique fumant au départ d'acide nitrique concentré. L'opération a été expliquée précédemment.

- Voici une expérience typique où le réfrigérant sert à recueillir liquide une substance obtenue au départ à l'état de vapeur. Dans un ballon à deux cols relié à un réfrigérant, on place un certain poids d'acétate de sodium bien sec. Par un entonnoir à robinet fixé au second col du ballon on fait couler dans ce dernier un poids égal d'acide sulfurique concentré. La réaction commence déjà à froid, mais il faut ensuite chauffer légèrement pour que se dégagent des vapeur qui iront se condenser dans un flacon récolteur. Rien qu'à l'odeur, on sent bien que c'est de l'acide acétique qui distille.
REMARQUE : Par économie, dans une école par exemple, et pour peu qu'on ne cherche pas à montrer le mécanisme d'une distillation, on peut bien entendu se contenter de faire chauffer une éprouvette contenant le même mélange. L'odeur, à elle seule, suffit en effet à faire comprendre la réaction.

UNE ALLONGE TRES UTILE...



En ce qui concerne les distillations, je conseille de toujours relier le réfrigérant au flacon récepteur par l'allonge spéciale qui est classiquement utilisée pour les distillations sous vide ou à pression réduite (voir ci-contre). Dotée d'un tube latéral à olive ou tétine, elle permet en effet d'évacuer aisément au dehors toute vapeur toxique ou explosive en étant reliée à un tuyau souple. Beaucoup de dangers d'explosion ou d'intoxication sont ainsi éliminés.

15.3. MELANGES AVEC ALCOOLS

15.3.1. LES ESTERS PARFUMES

Parmi les « classiques » de la chimie organique expérimentale, on trouve les manipulations consistant à obtenir des esters particuliers dont les odeurs rappellent celles de certains fruits, du rhum ou de la vanille. Ce sont d'ailleurs ces réactions qui sont à la base de l'obtention industrielle de certaines essences ou parfums synthétiques utilisés, par exemple, dans l'alimentation. Cependant, il y a un gouffre entre ce que l'on peut réaliser industriellement en contrôlant précisément toute une série de paramètres ou de manipulations successives et ce qu'on peut obtenir dans un petit laboratoire. Dans ce dernier cas, il est important de le préciser, un peu d'imagination est toujours nécessaire pour reconnaître, à l'odeur, un ester parfumé. Et, pourquoi ne pas le dire : parfois, l'odeur dont le local reste imprégné après-coup peut être particulièrement repoussante...

- En refroidissant bien, on commence par faire un mélange d'une part d'alcool méthylique et d'une part d'acide sulfurique concentré. Ce mélange est ensuite versé dans deux parts d'acide butyrique contenu, déjà, dans un ballon de 500 ml. L'ensemble est alors distillé. Le liquide qui distille est un mélange contenant du butyrate de méthyle qui à une odeur dans laquelle on est censé reconnaître celle de la reine-claude.
Si à l'alcool méthylique on substitue de l'alcool éthylique, on recueille du butyrate d'éthyle qui est censé avoir l'odeur du rhum.
Pour obtenir ces esters purs, il faudrait encore les agiter avec de l'eau salée et sécher ensuite sur chlorure de calcium, ce qu'on fait rarement dans un petit laboratoire compte tenu que les quantités obtenues sont faibles.
ATTENTION : comme déjà signalé, l'odeur de l'acide butyrique est sans doute une des pires qui puisse envahir un local de chimie. C'est une forte odeur de beurre rance, mais également de souris ou de purin. On peut l'éradiquer progressivement en faisant bouillir périodiquement une capsule contenant de l'ammoniaque concentrée puis en faisant ensuite un fort courant-d'air. Faire attention, donc, de ne jamais laisser couler une goutte de cet acide sur un support poreux peu visible car le local deviendrait invivable pendant des semaines.

- On réalise un mélange d'acide acétique et d'alcool amylique (moitié/moitié) puis on y ajoute un peu de H_2SO_4. On distille. La réaction étant assez tumultueuse, il est préférable de glisser dans le flacon quelques fragments de pierre ponce ou d'argile cuite (pot de fleur brisé). Le liquide, de clair, devient rouge puis très foncé. Il distille de l'essence synthétique ayant l'odeur de poire.

- Dans un ballon, on mélange, en refroidissant bien, 10 parts d'acide sulfurique concentré avec 9 parts d'alcool éthylique à 90° (en versant l'acide dans l'alcool et non l'inverse). Puis on mélange ce liquide à 7 parts de formiate de sodium. On chauffe à feux doux et on distille de manière classique. On recueille du formiate d'éthyle, un liquide incolore qui brûle avec une flamme peu visible aux bords rouges et qui a une odeur très particulière se situant entre le rhum et la framboise.

15.3.2. AUTRES ESTERS

- En refroidissant bien, on mélange 5 parts d'alcool éthylique avec 9 parts de H_2SO_4 (par exemple 150 ml d'alcool avec 270 ml de $H_2SO_{4)}$. On place ce mélange dans un ballon à trois cols ou un ballon à un col surmonté d'une allonge triple. Par le col central ou la branche centrale de l'allonge, on fait passer un thermomètre qui plonge jusque dans le liquide. Sur un autre col ou une autre branche de l'allonge, on place un entonnoir à robinet contenant de l'alcool éthylique. Le troisième col ou la troisième branche de l'allonge mène à un réfrigérant au bout duquel est fixée une allonge coudée avec prise d'air (voir la remarque en bas de la page 243) et un petit flacon récepteur. On monte la température. Le mélange commence à jaunir, puis brunir. Des vapeur diverses se dégagent dès 120°. Lorsque la température arrive au-dessus de 140°, on ajoute de l'alcool, lequel s'épuise progressivement alors que H_2SO_4 demeure constant. A la sortie du réfrigérant, on recueille un mélange d'éther et d'alcool. Ce mélange se présente en deux couches qu'il est aisé de séparer au moyen d'une ampoule à robinet.
ATTENTION : les vapeurs d'éther sont très explosives. Il faut donc absolument veiller à ce qu'elles ne puissent entrer au contact d'un flamme mais également de la forte chaleur pouvant être engendrée, par exemple, par une plaque électrique. Le mieux à faire est donc de s'assurer scrupuleusement de la parfaite étanchéité de l'ensemble de l'appareil et du rejet directement à l'extérieur des vapeurs et gaz non récupérés.

- Dans un ballon d'un litre, on mélange 39 gr de MnO_2, 39 gr de H_2SO_4 concentré et 26 gr d'eau. On surmonte le ballon d'un tube-allonge comportant un coude latéral. Au sommet de l'allonge, on fixe un entonnoir à robinet contenant 26 gr d'alcool éthylique absolu. Le coude latéral de l'allonge communique quant à lui avec un réfrigérant bien refroidi. On verse un peu d'alcool dans le ballon et on chauffe doucement. Une ébullition modérée par des fragments de pierre ponce commence à se manifester. On continue à chauffer modérément en versant alors progressivement tout l'alcool. A la distillation, il passe de l'acétal (impur) reconnaissable à son odeur agréable.

- Dans un ballon à distiller, on place 50 gr de nitrate de potassium pulvérisé et on verse par-dessus un mélange de 100 gr d'acide sulfurique + 50 gr d'alcool méthylique qui a été effectué au préalable en refroidissant sans arrêt. On relie ce ballon à un réfrigérant et ce réfrigérant à un flacon récepteur plongé dans un bain eau+glace. On chauffe lentement. Il distille du nitrate de méthyle à odeur agréablement éthérée dont quelques gouttes placées dans une capsule peuvent être aisément enflammées par une allumette. La flamme est chaude et légèrement bleutée.

- Dans un ballon, on mélange quantités égales d'alcool amylique et de HCl concentré sans que la totalité du volume de liquide dépasse un tiers du volume du flacon. On chauffe progressivement car l'ébullition est tumultueuse. Le liquide devient jaune or puis il commence à distiller des vapeurs invisibles qui se condensent en un liquide légèrement sirupeux et jaunâtre composé d'HCl et de chlorure d'amyle (chloropentane) à l'odeur parfaitement reconnaissable et suffocante. Ce produit émet de fortes vapeurs blanches quand il est mis en contact avec de l'eau.

- En refroidissant bien, on mélange 100 gr de H_2SO_4 avec 100 gr d'alcool méthylique (en versant l'acide dans l'alcool et non l'inverse) et on place le tout dans un ballon de 500 ml préalablement rempli de 100 gr d'acide oxalique. On distille de manière très classique tout en récupérant le distillat dans un flacon entouré de glaçons. On recueille ainsi deux composés différents, à savoir un liquide incolore qui brûle avec une flamme peu visible mais chaude et un solide en petites paillettes blanches qui est de l'oxalate de méthyle. Mélangé avec de l'ammoniaque, le liquide donne progressivement un précipité blanc d'oxamide.

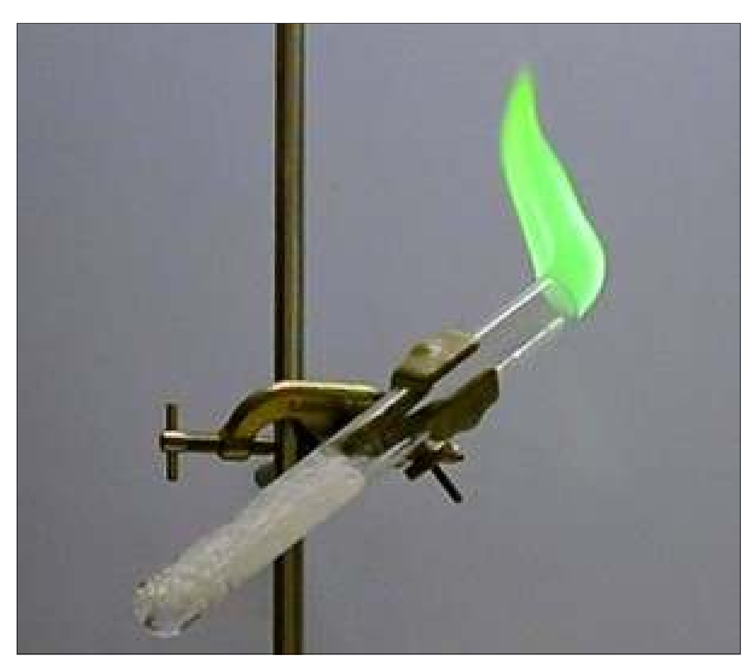
- Dans un ballon de 250 ml à deux cols, on place 60 gr de bromure de sodium. On surmonte le col latéral d'un entonnoir à robinet contenant un mélange de 25 gr d'alcool éthylique avec 50 gr de H_2SO_4 obtenu préalablement en versant l'acide dans l'alcool tout en refroidissant énergiquement. Le col vertical est surmonté d'une colonne de Vigreux reliée à un réfrigérant droit très classique aboutissant, par une allonge telle que celle décrite dans l'encadré de la page 243, à un flacon récepteur contenant un peu d'eau et placé dans un mélange eau+glace. On lance l'opération en laissant s'écouler tout le contenu de l'entonnoir avant de commencer à chauffer. Le contenu du ballon devient orangé et mousse, mais de manière raisonnable. Enfin se dégage du bromure d'éthyle qui est recueilli. Le bromure d'éthyle, très volatil (il bout à 38° seulement) se rassemble sous la couche d'eau froide.

- Au bain marie à 60°, on dissout de l'acide citrique dans de l'alcool méthylique. On refroidit et on y fait ensuite barboter HCl gazeux. On distille enfin avec colonne de Vigreux pour recueillir du citrate de méthyle. Parfois, ce dernier apparaît déjà visible dans le liquide dès le départ du fait d'une réfringence différente.

- Dans un erlenmeyer de 500 ml on place un mélange de 100 ml de H_2SO_4 et 100 ml d'alcool éthylique obtenu en versant l'acide dans l'alcool tout en refroidissant énergiquement. On verse ensuite par-dessus 75 ml d'acide formique et on distille. Il y a de forts soubresauts dans le liquide (y placer en conséquence des fragments de pierre ponce ou d'argile cuite) et il distille rapidement du formiate d'éthyle. L'appareil est de préférence monté avec une colonne de Vigreux ou colonne à anneaux de Raschig. Le formiate d'éthyle qui s'évapore en premier est recueilli jusqu'à ce que la température, stable jusque-là, monte vers un second pallier.
ATTENTION : le formiate d'éthyle étant inflammable, il faut se méfier de ses vapeurs et, donc, travailler sans flamme et avec une évacuation idéale des vapeurs.

- La préparation de l'éthanal est compliquée et la plupart des auteurs fournissent à ce sujet des renseignements contradictoires. L'un dit qu'il faut opérer à froid, l'autre à 60°, un troisième à 80° et un quatrième à 100°. Je ne parlerai pas des quantités de produits à utiliser dont les proportions varient considérablement d'un auteur à l'autre, ni même du montage à employer qui est décrit ici et là de manières très diverses. Compte tenu que le présent ouvrage ne s'adresse pas à des classes universitaires, voici le système, assez simple, que je préconise...
On prend un ballon de 2 litres à col allongé et rodé dans lequel on place 30 gr de bichromate de potassium sur lesquels on verse 60 ml d'eau distillée. Ce ballon est surmonté d'une allonge permettant

d'y fixer deux appareils. Le premier est un entonnoir à robinet dans lequel on place un mélange fait préalablement comme suit : 40 grammes d'acide sulfurique sont versés sur 30 grammes d'alcool éthylique en refroidissant énergiquement, puis on ajoute, toujours en refroidissant, 60 ml d'eau. Le second appareil est un réfrigérant vertical qui servira de réfrigérant à reflux. Du sommet de ce réfrigérant part un tuyau en verre qui est raccordé à un flacon laveur de type drechsel de 250 ml plongé dans un bain d'eau glacée et contenant 100 ml d'éther. La sortie du drechsel est quant à elle connectée au système de ventilation. Lorsque le drechsel contenant l'éther est bien refroidi, on chauffe le ballon dans lequel on fait tomber quelques gouttes du mélange contenu dans l'entonnoir à robinet. Quand on voit que ces gouttes produisent un fort bouillonnement, on cesse de chauffer et on continue d'alimenter le ballon goutte à goutte avec le liquide contenu dans l'entonnoir. La réaction dégage beaucoup de chaleur et peut mousser fortement, d'où la nécessité d'employer un ballon volumineux. Le réfrigérant à reflux fait que des gouttes retombent dans le ballon. On peut cependant observer que des bulles se forment régulièrement dans le drechsel, indiquant qu'un gaz se dégage. Lorsque tout l'entonnoir est vidé, on chauffe à nouveau légèrement en veillant à éviter que l'éther contenu dans le drechsel remonte vers le ballon. Au besoin, il faut alors déconnecter le drechsel du ballon (prévoir un système adéquat pour pouvoir agir vite). Cela fait, la seconde partie de l'opération peut alors commencer : on connecte le drechsel à un ballon dans lequel on fait chauffer de l'ammoniaque avec un peu de charbon de bois. Le gaz ammoniac se dégage et, avant d'arriver dans le drechsel, passe d'abord dans un tube rempli de morceaux de chaux vive afin d'être desséché. On observe alors qu'un précipité blanc se forme dans le drechsel. Il faut ensuite le recueillir et le laver à l'éther. C'est seulement alors que s'effectue la troisième partie de l'opération : le composé ammoniacal est mélangé à de l'acide sulfurique étendu puis distillé. C'est ainsi que l'on recueille enfin l'éthanal, qui est un liquide incolore très mobile et à odeur suffocante.


Illustration 137

- En refroidissant bien, on réalise un mélange de 6 ml de H_2SO_4 avec 15 ml d'alcool méthylique (en versant l'acide dans l'alcool et non l'inverse). Ensuite, on tapisse de cristaux d'acide borique le fond d'un erlenmeyer de 150 ml. Cela fait, on verse dans cet erlenmeyer le mélange alcool/acide et on ferme à l'aide d'un bouchon traversé par un tube courbé à 90° se terminant en bec de canard. On place sur une toile posée sur trépied et on fait chauffer doucement. L'alcool commence à bouillir. On attend quatre à cinq secondes et, quand on voit une « vapeur » s'échapper du bout du col de cygne on y porte une allumette. On obtient alors une grande flamme verte : celle du borate de méthyle enflammé. On peut également réaliser cette expérience en mettant quelques paillettes d'acide borique dans une éprouvette, en y ajoutant trois centimètres d'alcool méthylique puis en ajoutant une demi douzaine de gouttes de H_2SO_4 concentré. On chauffe légèrement et on enflamme le borate de méthyle juste à la sortie de l'éprouvette en évitant que l'alcool déborde de celle-ci (voir illustration 137).
La même expérience peut évidemment être faite en augmentant les volumes de réactifs et en effectuant une distillation classique. On obtient alors le borate de méthyle liquide dont quelques gouttes peuvent être enflammées pour fournir la belle flamme verte qui le caractérise et qui permet de reconnaître, parfois, un borate ou de l'acide borique.

- En refroidissant bien, on fait un mélange de 100 ml d'alcool méthylique et 100 ml de H_2SO_4 (en versant l'acide dans l'alcool). On verse ensuite ce mélange sur 3 cuillerées à café de MnO_2 se trouvant dans un ballon de 1 litre qu'on relie à un réfrigérant classique. On chauffe lentement. Le contenu du ballon mousse énormément et passe progressivement du noir au jaune sale. On recueille ainsi un solvant inflammable, d'odeur éthérée, qui est le méthylal ou diméthoxymethane.

15.3.3. PREPARATION DU CHLOROFORME

Comme il a été dit précédemment, le chlorure de chaux a presque disparu des laboratoires où il fut pourtant longtemps utilisé pour préparer du chlore. Il peut cependant encore être utilisé pour une belle démonstration : la préparation du chloroforme.
Pour ce faire, on doit utiliser du chlorure de chaux récemment obtenu (voir pages 118-119) et non le même produit conservé depuis des semaines et qui pourrait avoir perdu de ses qualités.
Dans un ballon d'au moins un litre on place une quantité de chlorure de chaux susceptible de remplir un bécher de 100 ml. On ajoute 100 à 150 ml d'eau puis 40 à 50 ml d'alcool éthylique. On relie le ballon à un réfrigérant lui-même relié à un flacon de réception de 100 ml par une allonge comportant une sortie pour les gaz (voir bas de la page 243). On chauffe lentement au bunsen le ballon posé sur toile métallique. Dès qu'on remarque qu'une vive effervescence se produit, on retire la flamme. La distillation se poursuit alors d'elle-même bien qu'il soit parfois nécessaire de chauffer à nouveau quelques secondes en replaçant la flamme sous le ballon. D'autre part, on prépare une éprouvette contenant une pointe de lancette de résorcine diluée dans une solution faible de NaOH. Pour tester le produit obtenu lors de la distillation, on verse un peu de ce dernier dans cette éprouvette et on chauffe. Jusque-là incolore, le liquide passe bientôt au rose puis au rouge rubis. Tel est le test qui permet de reconnaître le chloroforme.

15.4. MELANGES SANS ALCOOL

- Dans un ballon de 1 litre relié à un réfrigérant, on place deux ou trois cuillerées de MnO_2 puis on verse un mélange de 125 ml d'acide lactique et 75 ml de HCl. On chauffe lentement. L'ensemble se met à mousser fortement, puis la réaction s'apaise et le liquide devient plus clair. Il y a formation de chloral, nettement reconnaissable à l'odeur. Prévoir une bonne aération et l'évacuation des gaz.

- On monte un ensemble rodé bien étanche constitué d'un grand ballon surmonté d'une colonne de Vigreux précédant un réfrigérant et un petit flacon de récupération. Une allonge avec prise d'évacuation des gaz est prévue sur le flacon de récupération du liquide (voir bas de la page 243). On place dans le ballon un mélange à parts plus ou moins égales d'amidon (ou de sucre), de MnO_2 et enfin de HCl dilué (+/- 25%), ce dernier pouvant être versé au début de l'expérience par un entonnoir à robinet fixé sur un col latéral du ballon à double col ou sur une allonge double fixée au col du ballon. On chauffe lentement. Il y a d'abord un fort dégagement de chlore. L'ensemble mousse ensuite beaucoup, d'où la nécessité d'utiliser un grand ballon avec peu de matière dans celui-ci. Lorsque le dégagement de chlore ralentit et que l'ensemble s'échauffe, du chloral passe dans le réfrigérant, reconnaissable à son odeur particulière.

- Dans un ballon d'un litre, mélanger 1 part d'amidon ou de sucre, avec 4 parts de MnO_2 et 4 parts d'eau. On peut travailler, par exemple, avec des parts de 10 gr. Chauffer à 40° puis y faire couler lentement du H_2SO_4. La température grimpe fortement et l'ensemble mousse beaucoup. Peu à peu divers produits vont distiller dont l'acide formique. Chauffer légèrement si nécessaire quand l'équivalent de 3 parts de H_2SO_4 se sera écoulé de l'ampoule supérieure.
Certains auteurs conseillent de mélanger d'emblée plus ou moins 1 part d'amidon, 4 parts de MnO_2 et 3 parts de H_2SO_4 étendu de son volume d'eau puis de chauffer progressivement. Cela revient au même que précédemment sauf que dans le premier cas le mélange de H_2SO_4 avec H_2O fait grimper automatiquement la température. Compte tenu du grand dégagement de gaz, il est important dans les deux cas de prévoir un flacon de type ballon dont le volume est très largement supérieur à celui de la totalité des substances qui s'y trouveront.

- Dans un ballon de 2 litres muni de deux cols rodés ou d'un col rodé surmonté d'une allonge double, on verse un mélange de 150 ml d'eau et 37 gr de bichromate de K (tout le bichromate ne se dissoudra pas). A part, mélanger, en refroidissant énergiquement, 38 gr d'alcool éthylique à 90° et 50 gr de H_2SO_4. Laisser refroidir ce mélange puis le verser dans un entonnoir à robinet qui sera fixé, par leurs rodages réciproques, sur un des cols du ballon ou de l'allonge. Sur l'autre col ou l'autre branche de l'allonge, on fixe une allonge coudée qui conduit à un réfrigérant énergiquement refroidi. On fait s'écouler tout le contenu de l'entonnoir dans le ballon en une seule fois mais pas trop vite. Si la température ne monte pas rapidement, chauffer très brièvement.
ATTENTION : la réaction s'emballe généralement et c'est pourquoi il faut travailler dans un grand ballon. De l'aldéhyde acétique à très forte odeur de vinaigre distille.

- Dans un ballon à distiller, on place un mélange à parts égales d'acide oxalique et de glycérine. On fait chauffer. A 75° il se dégage du CO_2. A 90° de l'acide formique commence à distiller. Quand il ne se

dégage plus de CO_2, on peut ajouter de l'acide oxalique. A la sortie du réfrigérant, on a eu soin de placer l'allonge prévue théoriquement pour travailler sous vide (voir bas de la page 243). C'est par sa sortie prévue pour être raccordée à la trompe à vide qu'on recueille le gaz qui se dégage et qu'on le conduit dans de l'eau de chaux qui se trouble.

- Dans un ballon à distiller, on mélange de la glycérine à de l'acide sulfurique dilué et on y ajoute un peu de bioxyde de manganèse. On distille. Il passe de l'acide formique, reconnaissable à son odeur.
On peut remplacer l'acide sulfurique dilué par de l'acide chlorhydrique concentré.

- Dans un petit ballon de 100 ml on introduit 5 gr d'acide salicylique et 7 ml d'anhydride acétique. On place ce ballon dans un bain marie maintenu entre 60 et 70° pendant une bonne demi-heure. Le ballon est surmonté d'un réfrigérant droit à air ou à eau (dans ce cas en fonctionnement discontinu). On voit, sur la paroi du ballon, se former peu à peu des gouttes huileuses. On ajoute ensuite 60 ml d'eau et on filtre. Placé dans l'eau glacée, le liquide laisse alors déposer des cristaux fins d'acide acétylsalicylique (le constituant principal de l'aspirine).

15.5. EXTRACTION DES ESSENCES

Les normes de sécurité modernes ont fait que, dans beaucoup d'écoles, on propose désormais des expériences très simples relatives à l'extraction de certaines huiles essentielles. Le plus souvent, c'est l'essence de girofle qui est visée. Pour ce faire, on écrase dans un mortier 25 gr de clous de girofle et on les place, avec 200 ml d'eau, dans un ballon de 500 ml auquel on a adapté un réfrigérant. On recueille ainsi entre 100 et 130 ml d'un liquide trouble majoritairement composé d'eau. On verse ce liquide dans une ampoule à décanter et on y ajoute 50 à 70 ml d'une solution saturée de NaCl. On bouche l'ampoule et on l'agite fortement à quelques reprises en ayant soin, après chaque agitation, d'ouvrir le robinet de l'ampoule dont la tige d'écoulement est alors dirigée vers le haut. Cette opération, appelée relargage, a pour but de commencer la séparation entre l'eau et l'essence, cette dernière étant très peu soluble dans l'eau salée. On ajoute ensuite du cyclohexane, on agite comme précédemment, on laisse décanter et on recueille la phase organique contenant l'eugénol, c'est-à-dire l'essence de girofle. Bien souvent, on arrête là la démonstration alors que, pour séparer l'essence de son solvant, il faudrait procéder à une seconde distillation, fractionnée cette fois, en utilisant une colonne de Vigreux (ou autre du genre). Et tout cela pour obtenir, en général, quelques gouttes d'essence pure...

Dans d'autres cas on utilise du thym, du romarin ou même des zestes d'oranges ou de citrons et on procède dans les grandes lignes comme décrit ci-dessus. Avec des résultats aussi peu extraordinaires !

Certains enseignants utilisent également des graines de moutarde noires qui sont d'abord écrasées dans un mortier puis mêlées d'eau et laissées ainsi quelques heures. Sous l'action d'un ferment, diverses réactions chimiques se produisent. On procède ensuite comme décrit ci-dessus et on recueille ainsi une essence jaunâtre à odeur forte, le sulfocynate d'allyle, qui peut produire des cloches sur la peau.

Est-il besoin de dire que de telles expériences n'ont qu'un intérêt fort modéré ?

Une mode récente, inspirée du retour au naturel et des médecines alternatives, pousse désormais un certain nombre de gens à se lancer dans l'extraction des essences naturelles sans bien savoir quel matériel et quelles conditions il faut réunir pour arriver à des résultats témoignant d'une réelle rentabilité. La chose la plus importante que semblent ignorer ces gens est l'énorme quantité de substances végétales qu'il faut réunir pour recueillir 25 ml d'essence ou davantage. En conséquence, prévoir un ballon d'un litre pour travailler est une erreur fondamentale. D'aucuns pensent s'en tirer en achetant un coûteux ballon de 5 L en verre borosilicaté. Mais un tel ballon ne se chauffe pas à l'aide d'un simple trépied et d'un bunsen ! Il faut, pour bien répartir la chaleur sur sa panse, prévoir un bain de sable ou un bain marie. Mais l'un et l'autre nécessitent, pour une régulation correcte de la chaleur, d'être disposés sur un élévateur qui permet, lorsque c'est nécessaire, d'abaisser le bain par rapport au ballon afin de soustraire celui-ci à l'apport calorique. Et quand on connaît le coût d'un élévateur de cette taille...

Le simple bon sens recommande donc aux amateurs tentés par cette « aventure » d'utiliser non pas un ensemble d'accessoires prévus pour un laboratoire de chimie, mais bien un matériel métallique (généralement en cuivre) prévu pour des distillateurs.

15.6. LA CHIMIE DES PARFUMS

De l’extraction des essences végétales à la fabrication des parfums, il n’y a évidemment qu’un pas à franchir et ce pas semble d’autant plus aisé lorsqu’on connaît mal ce qu’implique la chimie des parfums. Pour en avoir une idée, on peut profiter d’un voyage du côté de Grasse, près de Cannes, pour aller visiter un des laboratoires (factices) proposés aux touristes par quelques grandes marques de parfums. La vue du matériel et des techniques à mettre en oeuvre ainsi que les quantités de végétaux à utiliser devrait suffire à décourager les simples amateurs et leur éviter, ainsi, bien des déconvenues.

15.7. PREPARATION DU CHLORURE DE CHROMYLE ET SES REACTIONS

Le chlorure de chromyle (CrO_2Cl_2) est un composé minéral liquide, fumant à l’air et qui se prépare un peu à la manière d’une distillation classique, raison pour laquelle il figure dans le présent chapitre.

- Dans un premier temps, on chauffe, dans un creuset de porcelaine, un mélange intime constitué de 10 parts de NaCl avec 15 à 17 parts de bichromate de K tous deux préalablement broyés dans un mortier en pierre ou en porcelaine. Il faut chauffer jusqu’à ce que le mélange fonde. Attention aux crépitements préalables qui projettent de fines particules chaudes. Pour éviter cet inconvénient, on peut couvrir le creuset d’une fine toile métallique. Lorsque le mélange s’est liquéfié, on chauffe encore un instant puis on laisse refroidir. On obtient ainsi une masse compacte de couleur brun-rouge qu’il faut briser en morceaux. Comme ces morceaux se conservent parfaitement au sec, il est utile d’en avoir toujours une certaine quantité en réserve, dans un flacon en verre. Lorsqu’on veut obtenir le chlorure de chromyle, on introduit quelques-uns de ces morceaux dans un ballon à deux cols rodés dont un est relié à un réfrigérant auquel est raccordé un flacon récepteur surmonté d’une allonge dotée d’une prise pour évacuation des gaz (voir encadré page 243). Le second col du ballon reçoit un entonnoir à robinet contenant H_2SO_4 concentré. Tout l’appareil doit être exempt d’humidité et en verre avec joints de téflon, aucune jonction en caoutchouc ou silicone ne pouvant être utilisée. Dans le ballon, on fait s'écouler H_2SO_4 concentré en excès par rapport au poids des morceaux utilisés. Le chlorure de chromyle rouge foncé, presque noir, très semblable à du brome liquide, commence à se dégager de suite, mais il faut chauffer quelque peu pour qu’il s’en dégage davantage et distille. Il est alors recueilli dans un flacon nageant dans un bain eau+glace et à l'abri de l'air (au contact duquel il fume énormément). Le flacon est fermé, au final, par un bouchon en verre rodé avec joint téflon. Le chlorure de chromyle sera ensuite manipulé à l’aide d’une pipette en verre ou, à défaut, en PVC, sachant que cette dernière se colorera alors rapidement en noir et deviendra par la suite inutilisable.
Une méthode plus simple mais d’une efficacité plus douteuse, selon moi, consiste à faire couler l’acide directement sur un mélange homogène de 8 parts de bichromate pour 5 parts de NaCl. Je parle d’une efficacité plus douteuse parce que le mélange salin tel quel contient forcément une partie d’eau.
On peut également préparer du chlorure de chromyle en laissant couler, goutte à goutte, de l’acide sulfurique concentré dans une solution chlorhydrique concentrée d’anhydride chromique venant juste d’être préparée. Mais il s’agit là d’une simple curiosité de laboratoire car le rendement est mauvais et le produit obtenu n’est pas pur.

- Au contact de l'eau, le chlorure de chromyle se décompose en un mélange d’acide chromique et d’acide chlorhydrique. Si on continue d'ajouter de l'eau, il y a apparition d'une teinte bleue, l'acide chromique devenant perchromique. Mais si on y fait barboter du SO_2 on obtient une couleur vert/violet car il se forme alors du sulfate de chrome.

SOLUTION DE CHLORURE DE CHROMYLE

S’il n’est pas possible d’obtenir une solution aqueuse de chlorure de chromyle, il faut néanmoins savoir qu’il est soluble dans le chloroforme, ce qui peut permettre, parfois, de modérer les réactions violentes qu’il peut produire...

- On verse prudemment du chlorure de chromyle dans de l’ammoniaque. La coloration devient jaune-or par formation d’un chromate d’ammonium, lequel produit un précipité jaune dans une solution aqueuse d’acétate de plomb.

- Quelques gouttes de chlorure de chromyle dans une solution de NaOH produisent un liquide jaune qui est causé par la formation de chromate de sodium. Vérifier à l'aide d'une solution aqueuse d'acétate de plomb.

- On prépare deux éprouvettes, la première contenant quelques centimètres d'une solution de bromure de potassium et la seconde quelques centimètres d'une solution d'iodure de potassium. Dans chacune, on laisse tomber une ou deux goutte de chlorure de chromyle. Selon les cas, le brome ou l'iode sont mis en liberté, ce qu'on peut constater rien qu'à la couleur qu'on obtient en versant deux ou trois gouttes de ces solutions dans un peu de chloroforme.

- Dans une longue éprouvette, on verse 2 cm d'éther et, par-dessus, on fait tomber quelques gouttes de chlorure de chromyle. La réaction est très vive, avec flamme. Elle dégage d'abondantes fumées d'un jaune verdâtre (illustration 138).
Une réaction semblable, mais moins vive cependant, peut être obtenue avec de l'acétone en lieu et place de l'ether.

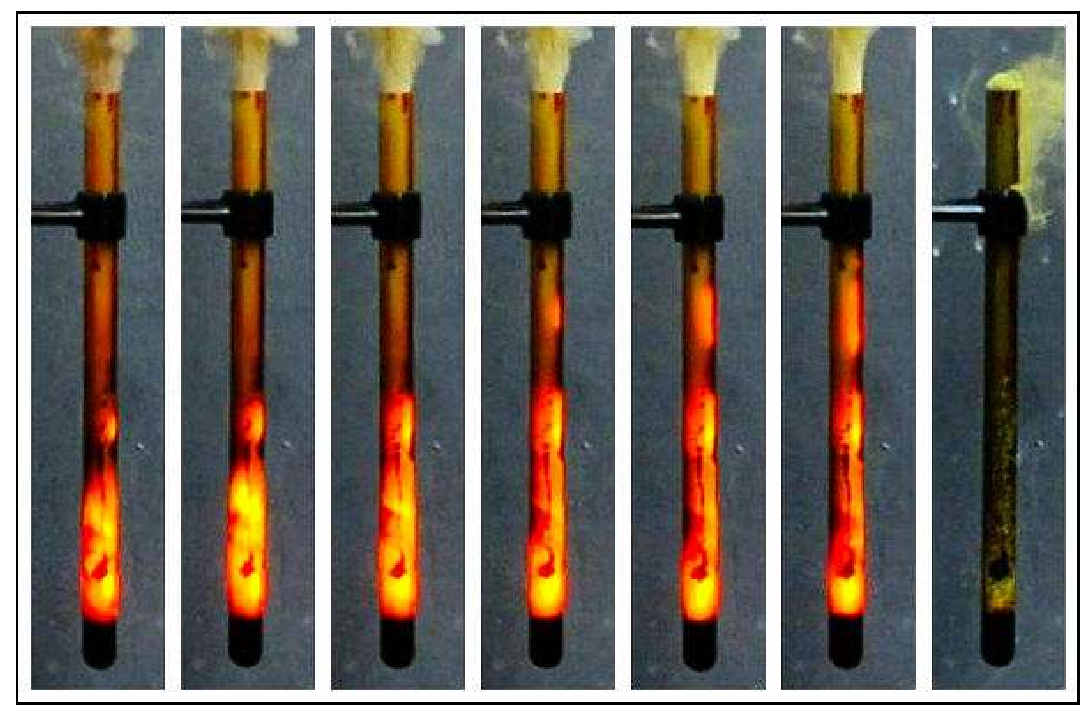


Illustration 138

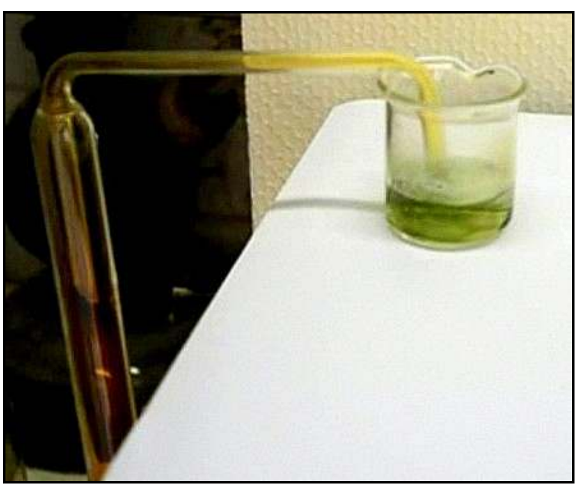


Illustration 139

- Dans un drechsel ou même un simple vase de berlin, on place un peu d'eau oxygénée. On y fait ensuite passer lentement des vapeurs de chlorure de chromyle non réfrigérées. Le liquide se teinte en vert tirant de plus en plus vers le bleu (Illustration 139).

- Dans une coupelle en porcelaine ou en terre réfractaire, on place un morceau de phosphore jaune gros comme un demi pois. Juste au-dessus de celui-ci, on fait arriver la tubulure de dégagement d'un appareil à chlorure de chromyle. Arrivé gazeux, ce dernier provoque l'échauffement puis la fonte du phosphore qui, progressivement, brûle avec de petites vapeurs blanches. Cette expérience est à exécuter à l'air libre étant donné la toxicité des matières en présence. Compte tenu du danger d'explosion avec projections diverses, il ne faut jamais effectuer cette expérience avec du chlorure de chromyle liquide.

- Dans une série de 7 coupelles en porcelaine, on place respectivement un peu d'urée, un peu de camphre, un peu de soufre, un peu de mercure, un fond d'alcool éthylique et un fond de térébenthine. Dans chacune, on laisse tomber deux à quatre gouttes de chlorure de chromyle. Il y a, à chaque fois, une réaction vive avec production de fumées abondantes qu'il faut éviter de respirer. La réaction est particulièrement vive avec le soufre et avec la térébenthine, cette dernière produisant une petite explosion et des flammes au contact de chaque goutte de chlorure de chromyle. L'alcool peut parfois s'enflammer. Selon les cas, on obtient des résidus brunâtres ou verdâtres, généralement pas ou peu solubles dans l'eau. Avec le mercure, la réaction est vive et persiste longtemps. Le résidu, dans ce dernier cas, est entièrement soluble dans l'eau.
Si, au lieu de verser le chlorure de chromyle liquide sur l'urée on le fait arriver sur elle à l'état gazeux, elle semble fondre en un liquide incolore. Ensuite, laissée à l'air libre, cette substance devient jaune verdâtre et donne un liquide vert en solution aqueuse.

UN REACTIF PEU CONNU DES CHLORURES

L'apparition de chlorure de chromyle peut être utilisée comme réactif des chlorure en phase solide. Pour ce faire, on écrase au mortier la substance solide avec un peu de bichromate de potassium ou de sodium, puis on place le tout dans une éprouvette dans laquelle on verse ensuite de l'acide sulfurique. On chauffe et on observe si un gaz rouge apparaît. Si oui, la substance inconnue contient un chlorure.

16. CHAUFFAGE DE SOLIDES

16.1. METAUX ET NON METAUX

Sodium :

- Dans une éprouvette en verre borosilicaté de taille ordinaire, on place un fragment de sodium gros comme un pois ainsi qu'un fragment identique d'anhydride chromique. On la fixe à un pied métallique placé en plein air et on chauffe à la flamme du chalumeau. On observe d'abord quelques fumées blanches, puis, soudain, une flamme jaune intense. Il peut y avoir des projections hors du tube. On laisse refroidir. Ensuite, très prudemment (car il peut rester du sodium) on ajoute de l'eau. Cette dernière se colore en jaune-vert du fait de la présence d'oxyde de chrome en fines particules.

Fer :

- Dans une grosse éprouvette, on fait chauffer un mélange de poudre de fer et de chlorure d'ammonium. On voit se dégager des vapeur blanches et on sent une odeur d'ammoniaque en même temps que se dépose une fine couche jaune sur la partie froide de l'éprouvette. On cesse de chauffer et on dilue le tout dans l'eau puis on ajoute une solution de NaOH. Un précipité d'hydroxyde de fer vert se forme parce qu'il y avait eu formation préalable de chlorure ferreux. Ce précipité devient d'ailleurs rouge si on ajoute un peu d'eau de chlore.
Même expérience avec de la poudre de zinc. Cette fois il ne se dépose pas une couche jaune mais bien blanche et l'hydroxyde est blanc.

- Sur une brique réfractaire, on pose un mélange de soufre en fleur et de fer en poudre. Touché à l'aide d'un fil d'acier chauffé au rouge le mélange s'enflamme généralement et se transforme en sulfure de fer Cette expérience est classique et sans grand danger.

- Dans un creuset, on place un mélange de 5 gr de poudre de fer et 10 gr de nitrate de potassium. On chauffe fortement jusqu'à liquéfaction. Versé dans de l'eau, le liquide devient rouge. C'est du ferrate de potassium. Parfois, l'eau se teinte d'abord en vert puis ensuite seulement elle devient rouge. Dans l'eau, le ferrate de K ne se maintient pas. Il se décompose rapidement en hydroxyde ferrique.

- Dans une éprouvette, on chauffe un mélange intime de poudre de fer, de nitrate de sodium et d'hydroxyde de sodium. On glisse un papier réactif mouillé dans le col et constate qu'un gaz au PH très basique se dégage et qu'il produit des fumées blanches si l'on approche une bouteille de HCl ouverte. C'est de l'ammoniac.

- Dans un petit tube à essais de 8 mm de diamètre, on place un peu de poudre de fer et la même quantité d'anhydride chromique réduite en poudre. On mélange les deux poudres et on chauffe. Il y a une réaction assez vive et l'éprouvette est généralement perdue.

Cuivre :

- On mélange Cu en poudre et S en fleur dans les mêmes proportions mais avec néanmoins un peu plus de soufre. On place sur une nacelle de porcelaine. On chauffe une extrémité. Une flamme se produit et se communique à l'ensemble qui devient noir et compact. Il s'est formé du sulfure de cuivre (II) CuS (Expérience déjà signalée précédemment).

Zinc :

- La réduction d'un mélange intime de zinc et de dioxyde de titane chauffé dans une éprouvette se fait avec incandescence.

- Dans une éprouvette relativement étroite, on chauffe un mélange homogène de poudre de zinc, de poudre de fer et quelques pastilles de KOH. De l'hydrogène se dégage. On peut l'enflammer.

- Dans un creuset, on fait un mélange intime équivalent à une petite cuillerée de poudre de silice et de poudre de zinc. On fait chauffer celui-ci à une température bien inférieure à 100° et on verse ensuite sur lui 2 ou 3 ml de tétrachlorure de carbone. D'importantes fumées blanches suffocantes se dégagent alors. A faire nécessairement en plein air.

- Dans une petite éprouvette de +/- 10 cm de long pour 6mm de diamètre on prépare un mélange moitié/moitié de poudre de zinc et d'hydroxyde de calcium. On chauffe fortement. Lorsqu'on voit que commence à se dégager quelque chose, on porte le bout de l'éprouvette dans la flamme. On entend alors l'aboiement caractéristique de l'hydrogène mêlé d'un peu d'air. Il s'est en effet formé de l'hydrogène, de l'oxyde de calcium et de l'oxyde de zinc. Si on laisse refroidir l'éprouvette et qu'on y verse de l'eau, on observe un fort échauffement engendré par le contact de l'eau avec la chaux vive.

- Dans une éprouvette en verre borosilicaté de +/- 18 mm de diamètre intérieur placée verticalement, on dispose une lame de zinc de 3 cm de long dans 12 à 15 mm de nitrate d'ammonium sec. On chauffe jusqu'à fusion complète du nitrate, température à laquelle il commence à réagir avec le zinc. On retire aussitôt la flamme pour éviter un danger d'explosion. La réaction devient en effet très vite tumultueuse et dégage beaucoup de chaleur. De l'azote mélangé d'oxyde de zinc produisent d'épaisses fumées. Pour obtenir une réaction encore plus vive, certains auteurs recommandent d'ajouter, au départ, un peu de chlorure d'ammonium au mélange nitrate d'ammonium + zinc. En fonction des quantités de matières mises en présence et de la chaleur dégagée, il peut, au final, se produire une petite explosion avec dégagement important de vapeur rutilantes. L'illustration140 montre le déroulement de cette expérience. D'abord, les fumées se dégagent, puis la masse devient jaune. Ensuite, les fumées blanches cessent de se produire, mais la réaction continue et la masse devient de plus en plus jaune jusqu'à ce qu'un jet de vapeurs rutilantes s'échappe sous forme d'une petite explosion.
Une réaction semblable est même susceptible d'attaquer l'or et le platine.

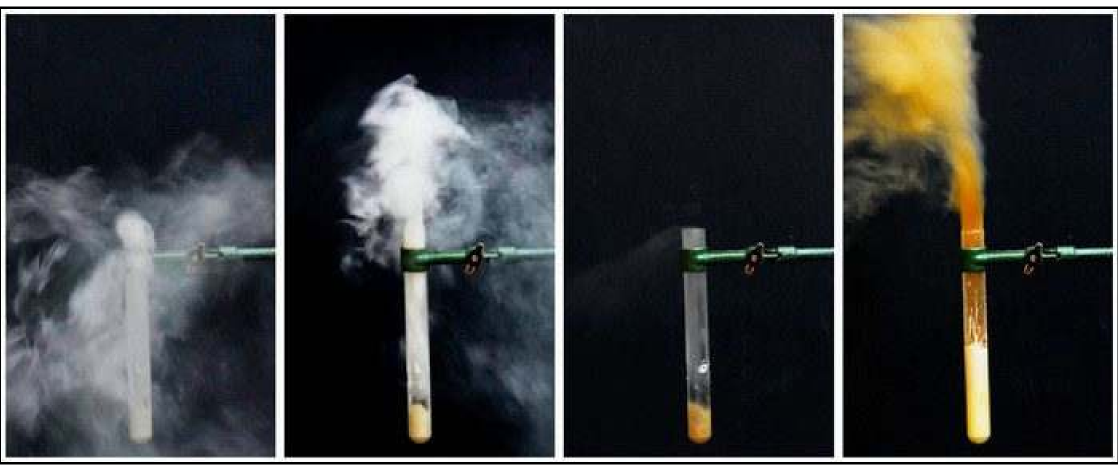


Illustration 140

Plomb, Etain :

- Dans un creuset placé à l'air libre, on fait fondre du plomb ou de l'étain. Lorsque le métal est liquide, on précipite sur lui une bonne quantité de soufre en fleur. La réaction est vive et produit beaucoup de fumées chargées en SO_2. La matière qui demeure est noire et est constituée de sulfure de plomb ou d'étain, ce qui peut être aisément vérifié à l'odeur d'oeuf pourri qui émane d'un fragment de celle-ci projeté dans l'acide chlorhydrique ou sulfurique.

Magnésium :

- On commence par préparer un précipité de phosphate de calcium en mélangeant par exemple des solutions de phosphate d'ammonium et de chlorure de calcium. On sèche rapidement ce précipité et on le mélange à de la fine limaille de magnésium. On place le tout dans un creuset et on chauffe. On observe l'apparition de lueurs rouges dans la masse. Il se forme du phosphure de magnésium. Après refroidissement, on remplit le creuset d'eau à l'aide d'une pissette. On observe l'apparition de bulles et l'odeur d'ail caractéristique du phosphure d'hydrogène.

- On découpe de petits morceaux d'un ruban de magnésium et on les place, en même temps que du mercure, dans une éprouvette. On chauffe. A une température plus basse que celle de son ébullition, le mercure s'amalgame au magnésium avec un bruit parfaitement audible. On laisse refroidir et on ajoute de l'eau à l'aide d'une pissette. On observe alors un fort dégagement d'hydrogène.

- On prend un peu d'oxyde de chrome vert Cr_2O_3 particulièrement insoluble et résistant aux acides. On le mélange intimement avec de fines rognures de magnésium. On place le tout dans une éprouvette solide qu'on chauffe au bec bunsen. A une certaine température, il se produit une vive incandescence qui illumine toute la matière. On laisse refroidir, on jette le surplus composé d'un peu d'oxyde vert de chrome et d'oxyde de magnésium qui donne avec l'eau un hydroxyde identifiable au Ph et à sa réaction avec un acide. Quant à l'éprouvette, elle contient, accroché à ses parois, du chrome métallique.

- La réduction d'un mélange de magnésium avec de l'oxyde de zinc placé dans une éprouvette en boro 3.3 s'effectue avec incandescence.

- Dans une petite éprouvette on fait chauffer une pointe de spatule de carbonate de lithium avec une pointes de spatule de poudre de magnésium. Un moment donné, le mélange s'enflamme et porte l'ensemble de la masse au rouge. Le tube est perdu car en partie fondu par la chaleur dégagée (Illustration 141).

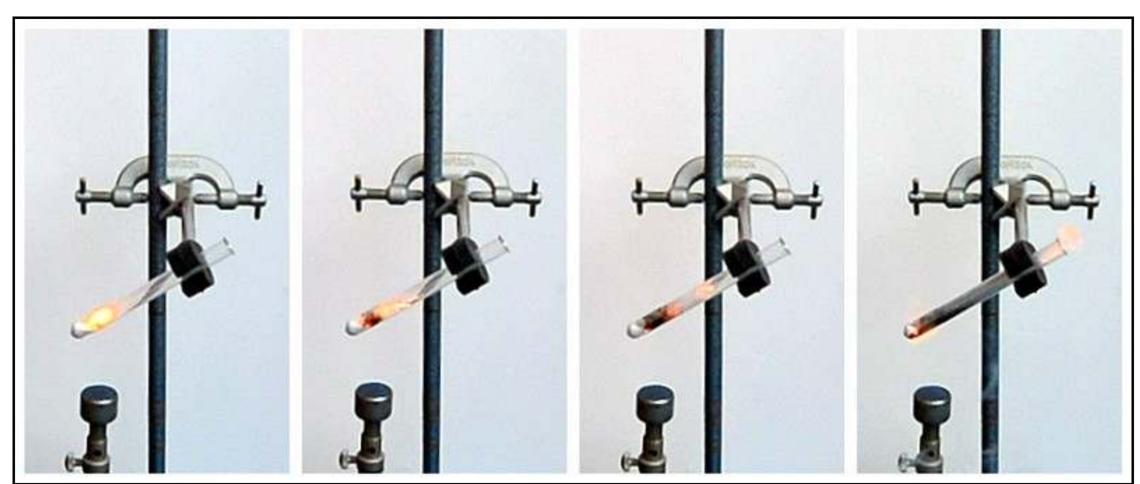


Illustration 141

- Dans une mini éprouvette d'approximativement 10 cm de long sur 8mm de diamètre, on place un petit fond de CuO et un peu de limaille de Mg. On chauffe en tenant l'éprouvette bien éloignée de soi, l'ouverture dirigée vers un endroit sécurisé. Soudain une forte flamme se produit. L'éprouvette peut s'en trouver partiellement fondue et déformée. On voit, fondues dans la masse du verre, des traces de cuivre rouge bien brillantes.

- Dans une éprouvette tenue verticale, on place plus ou moins 1 cm^3 de nitrate d'ammonium qu'on chauffe jusqu'à fusion. A ce moment-là, on y laisse tomber un ruban de magnésium de 2 à 3 cm de long. Une réaction vive se produit. Il y a un abondant dégagement de fumées blanches et une forte odeur d'ammoniac.

- Voici une expérience qui se fait en deux phases. D'abord, dans une éprouvette en verre borosilicaté (qui sera sacrifiée), on verse parties égales de sable blanc et fin (bien lavé par HCl et séché au préalable) mélangé intimement à du magnésium en poudre ou en rognures aussi minces que possible. On chauffe fortement. On observe une incandescence et la matière, dans le tube, devient noire.
Si, au lieu de sable au départ, on utilise de la poudre de diatomée (Kieselguhr) ou du silicagel, la réaction est nettement plus vive et il importe alors de prendre de solides précautions. En effet, une grande flamme peut se produire et une partie de la substance peut être projetée hors de l'éprouvette. Le siliciure de magnésium ainsi obtenu est de meilleure qualité que celui obtenu avec du sable car avec le sable la réaction est loin de se faire dans la totalité de la masse.
La seconde phase de l'expérience consiste à récupérer le siliciure de magnésium obtenu et de le verser dans un cristallisoir contenant de l'eau acidulée par HCl. Aussitôt, l'eau se met à mousser et l'on entend de petit éclatements secs rappelant ceux que peut faire le sodium qui brûle à la surface de l'eau. Le siliciure réagit vivement pour former du chlorure de magnésium et du silane SiH_4 appelé également hydrogène silicié. Ce silane, impur, est spontanément inflammable.
Une autre manière d'effectuer la seconde phase de cette expérience consiste à placer le siliciure dans un assez petit ballon à deux tubulures rodées, l'une raccordée à un entonnoir à robinet et l'autre se terminant par un simple tube. Dans l'entonnoir on place cette fois du HCl concentré qu'on laisse tomber dans le ballon une goutte à la fois et de manière intermittente. Il ne faut surtout pas laisser couler l'acide de manière régulière car à chaque goutte se produit une petite explosion avec flamme. Un abondant panache de fumée sort par la seconde tubulure.

- Dans une petite éprouvette, on place une quantité comme un pois de carbonate de lithium et on la mélange avec une quantité identique de magnésium en poudre. Ensuite, on chauffe. La masse s'enflamme soudain et l'éprouvette, en refroidissant, se fendille et apparaît même parfois déformée en raison de la forte réaction exothermique

- La réduction, à chaud, du trioxyde de molybdène par le magnésium est explosive. On doit impérativement la réaliser dans un microtube à essais de 5 à 6 mm de diamètre intérieur et +/- 10 cm de long. On y place successivement une pointe de lance de poudre de magnésium puis une quantité équivalente de trioxyde de molybdène. On chauffe en maintenant l'ouverture du tube à l'opposé des visages et en se tenant éloigné. Une flamme brutale d'au moins trois centimètres jaillit et le tube est détruit, sa surface présentant des bulles et des fissures en raison de la forte chaleur dégagée.

Aluminium :

- Dans une coupelle en porcelaine, on fait chauffer, à l'aide d'une flamme bien chaude, un mélange intime de poudre d'aluminium et de noir animal ou de charbon de cornue en poudre très fine. La teinte devient légèrement brune. Il s'est formé un nitrure d'aluminium, le métal absorbant à la fois l'oxygène et l'azote de l'air. Une fois refroidie, cette poudre est placée dans un petit ballon contenant une solution concentrée de NaOH. On voit le mélange mousser abondamment et un papier réactif humide montre le dégagement d'ammoniac. Le réactif de Nessler peut également être employé.

- Dans un petit creuset, on fait chauffer un mélange intime de poudre d'aluminium et de phosphore rouge. Ce mélange finit par s'enflammer en produisant d'abondantes fumées blanches. Solide, ce phosphure d'aluminium réagit faiblement avec l'eau pour former de petites bulles de phosphure d'hydrogène.

- Dans un creuset en porcelaine muni de son couvercle, on fait chauffer au rouge un mélange intime de fleur de soufre et de poudre d'aluminium. On laisse refroidir. La substance obtenue est grise. On noie celle-ci dans l'eau. L'ensemble se met à mousser en répandant une odeur d'oeuf pourri et il reste de l'hydroxyde bien basique. Le sulfure d'aluminium ne se conserve donc pas dans l'air humide.

- Dans une éprouvette verticale, maintenue dans une pince, on place un peu de poudre d'aluminium qu'on chauffe jusqu'à atteindre un léger rouge. On y laisse ensuite tomber des paillettes d'iode. La combustion est vive. On laisse refroidir puis on laisse tomber une ou deux gouttes d'eau dans le tube. Un bruit se fait entendre et le tube s'échauffe fortement.

Chrome, Titane, Tungstène, Molybdène, Vanadium :

- Chauffée avec quelques grains de NaOH, un peu de poudre de chrome réagit et donne de l'hydrogène. Refroidi, ce qui reste dans l'éprouvette donne, avec de l'eau, une solution jaune de chromate de sodium



Illustration 142

- Dans trois petites éprouvettes d'un diamètre de +/- 8mm, on verse 5 mm d'épaisseur de poudre de titane. Ensuite, dans la première, on verse une quantité égale d'oxyde de plomb PbO. Dans la seconde, on verse une quantité égale de CuO et, dans la troisième, une quantité égale de permanganate de potassium. On mélange les constituants en agitant puis on chauffe chaque éprouvette au chalumeau. Une réaction très violente, avec flamme et incandescence, se produit successivement dans chacun des tubes, au point que le verre fond chaque fois en partie. De gauche à droite sur l'illustration 142, on peut voir l'éprouvette qui contenait PbO, celle qui contenait le CuO et celle qui contenait le KMnO4. Les teintes jaune, rouge et bleue renvoient aux différents métaux ou leurs oxydes.

- Chauffé avec des grains de NaOH, jusqu'à ce que le liquide mousse fortement, le tungstène donne un tungstate. Ce dernier, dilué dans l'eau, donne une couleur bleue lorsqu'on y fait tomber un peu de poudre de zinc et quelques gouttes de HCl. Si on le mélange à une solution nitrique de nitrate mercurique, on obtient un précipité jaune.



Illustration 143

- Si on mélange intimement de la poudre de titane et de la fleur de soufre et qu'on dépose ce mélange en un fin ruban sur une céramique, il suffit d'y porter le dard d'un chalumeau pour voir le mélange se consumer.

- Si on mélange intimement de la poudre de titane avec du phosphore rouge et qu'on dépose ce mélange en un fin ruban dans une coupelle en porcelaine, il suffit du dard d'un chalumeau pour voir ce mélange se consumer en produisant beaucoup de fumée blanche (illustration 143).

- On prend de l'oxyde de Molybdène (VI) et on le fait chauffer dans un tube en boro 3.3. Cette poudre de couleur gris-bleu devient alors jaune citron. On la laisse refroidir et elle redevient grise

- Dans une éprouvette (qui sera perdue) on place un peu de poudre de molybdène et du permanganate de potassium en poudre. On mélange en secouant puis on chauffe au chalumeau. Une flamme jaillit. La réaction est violente car très rapide (Illustration 144).



Illustration 144

- Dans un petit creuset en porcelaine, on fait un mélange intime de pentoxyde de vanadium et de carbonate de lithium. On chauffe le creuset au rouge jusqu'à ce que son contenu devienne blanc. On laisse ensuite refroidir puis on dilue dans l'eau ce qui veut bien se diluer. Sur le « lait » blanc ainsi obtenu,

on verse quelques gouttes d'acide acétique. On obtient alors une couleur jaune orangée. Deux ou trois gouttes du même acide versées directement dans le creuset donnent un liquide nettement plus rouge. Le même acide versé dans une solution aqueuse incolore (très diluée) de pentoxyde de vanadium ou de carbonate de lithium ne donne aucune coloration. En fait, il s'est formé un vanadate de lithium qui réagit avec l'acide en donnant une coloration jaune-orange à rouge en fonction de la concentration.

Mercure :

- Dans un creuset, on fait fondre du soufre puis on y laisse tomber un peu de mercure. La couleur passe du rouge au noir et il se forme un sulfure de mercure. Ce dernier, chauffé dans une éprouvette, laisse un miroir de mercure, l'excès de soufre se dégageant.

Soufre :

- Dans un petit ballon à col court qu'on réservera par la suite à d'autres expériences avec du soufre fondu, on fait fondre du soufre et, quand il est liquide, on le verse rapidement dans de l'eau froide. On obtient ainsi un filament de soufre qui restera un moment élastique. Cette variété de soufre est appelée « soufre mou ».

Dans une éprouvette, on place un mélange de soufre en fleur et de nitrate de potassium. Un tube à dégagement doté d'une courbe en U contenant un peu d'eau est fixé par un bouchon à l'éprouvette. On chauffe lentement. Des fumées blanches commencent à s'échapper et vont barboter dans l'eau. On veille à ce que le tube à dégagement fixé sur l'éprouvette soit large car bientôt la réaction devient très vive et le dégagement gazeux très important. L'éprouvette reste longtemps éclairée par une forte lumière blanche (voir illustration 145), puis la réaction s'arrête. A l'aide d'une solution de chlorure de baryum, on constate que les fumées blanches de SO_3 ont réagit avec l'eau du tube à dégagement pour former du H_2SO_4.
Cette expérience peut également s'effectuer d'une autre manière. Dans un creuset en porcelaine, on fait fondre du nitrate de potassium. Lorsqu'il est fondu, on y fait tomber un peu de soufre, si possible sous forme d'une petite boule. Le soufre brûle aussitôt avec une flamme blanche très brillante, un peu comme l'éclair du magnésium. On laisse refroidir puis on dissout ensuite le contenu du creuset dans H_2O et on constate, là aussi, par $BaCl_2$, la présence de l'ion sulfate.



Illustration 145

- Dans une éprouvette, on place un mélange intime de fleur de soufre et de chlorate de potassium dont le volume total ne devra pas dépasser 1 cm³. Au moyen d'un pied et d'une pince, on fixe l'éprouvette en position inclinée et on chauffe le fond de celle-ci. Très vite il se produit une flamme aussi forte que l'éclair de magnésium. Lorsque l'éprouvette est refroidie, on ajoute de l'eau, on agite, on décante ou on filtre, puis on teste une partie au chlorure de baryum et l'autre partie au nitrate d'argent. Dans le premier cas on obtient un précipité blanc et, dans le second, un précipité qui devient rapidement mauve/noir.

- Dans un creuset en porcelaine, on fait fondre du chlorate de potassium en petite quantité auquel on a ajouté du MnO_2. La fusion se produit assez rapidement. On y laisse alors tomber un petit morceau de soufre. Il brûle avec une flamme violacée due au potassium.

- Dans une éprouvette en boro 3.3. on place un mélange de $CuSO_4$ et de soufre en poudre, ce dernier en excès. On chauffe. La masse devient noire tandis que des vapeurs de soufre et de SO_2 se dégagent, une partie du soufre venant se condenser au sommet de l'éprouvette (d'où la nécessité, au départ,

d'utiliser du soufre en excès par rapport au sel de cuivre). On laisse refroidir puis on verse quelques gouttes de HCl ou H_2SO_4 dans l'éprouvette. On entend qu'un gaz se dégage. A son odeur, on reconnaît H_2S.

- Dans une éprouvette, on fait chauffer de la paraffine et du soufre en fleur. Dans un premier temps on obtient deux liquide séparés, l'un transparent qui surnage et l'autre, jaune, au fond. Puis le liquide jaune devient plus foncé et, enfin, noir, tandis qu'une odeur de H_2S se répand. L'éprouvette est perdue.

- Dans une éprouvette, on place un mélange intime de soufre en fleur et de dioxyde de manganèse. On le chauffe et on recueille le gaz qui s'échappe dans un verre à pied contenant une solution de permanganate de potassium. Cette dernière se décolore rapidement par suite du dégagement de SO_2. Dans l'éprouvette, il reste du sulfure de manganèse qui, au contact de HCl, donne l'odeur caractéristique de H_2S.

- Dans une éprouvette pas trop longue ou un creuset, on fait chauffer un mélange intime de fleur de soufre et de carbonate de potassium. Il se produit une effervescence. Lorsqu'elle cesse, on constate qu'il reste un solide rouge que les anciens appelèrent « foie de soufre ». Il s'agit en fait de sulfure de potassium qui, à l'air libre, devient jaune et déliquescent. Il dégage du H_2S si on fait tomber dessus quelques gouttes de HCl.

- Dans une éprouvette ordinaire, on met 1 cm³ de soufre en fleur et on ajoute une quantité un peu moindre de CrO_3. On chauffe. Le soufre fond, puis des étincelles apparaissent bientôt dans l'éprouvette. Enfin, la combinaison se fait avec une vive lumière blanche et l'éprouvette se trouve recouverte d'une pellicule d'oxyde de chrome vert. Dans le fond de l'éprouvette, on trouve du sulfure de chrome noir qui peut réagir avec HCl. L'éprouvette est généralement perdue.

Phosphore :

- Dans une petite coupelle en porcelaine, on fait fondre un peu de nitrate d'ammonium puis on y jette un petit fragment de phosphore. Une lumière vive se produit et il y a formation d'acide phosphorique.

- Dans une coupelle en porcelaine, on fait chauffer de petits fragments ou de la poudre de chaux vive. Lorsque la substance est rouge, on projette dessus, avec précaution, du phosphore jaune ou du phosphore rouge (le jaune donne généralement un bien meilleur résultat). On observe une flamme et de fortes fumées blanches (éviter de les respirer !). Lorsque la coupelle est refroidie, on a soin de noyer la substance sous une faible couche d'eau. On observe alors le dégagement de bulles qui, en crevant à l'air libre, forment de petits nuages blancs. Elles sont causées par du phosphure d'hydrogène spontanément inflammable à l'air.
Voici une autre manière d'obtenir du phosphure de calcium. Dans une éprouvette en verre boro 3.3. fixée verticalement par une pince, on introduit quelques morceaux de phosphore jaune bien séchés que l'on recouvre rapidement, sans tasser, par plusieurs centimètres de chaux vive tout récemment réduite en poudre. A l'aide d'un ou de deux becs de gaz, on chauffe uniformément le tube du haut vers le bas de manière à le porter au rouge. Quand, enfin, le phosphore fond puis se transforme en vapeur, il entre en contact avec la chaux et forme du phosphure de chaux brun-rouge. On laisse refroidir puis on casse le tube. On récupère alors facilement le phosphure qui se détache de la chaux n'ayant pas réagi. Ce phosphure, placé dans l'eau, donne immédiatement du phosphure d'hydrogène spontanément inflammable.
L'expérience marche encore, mais beaucoup moins bien, avec de la chaux éteinte ou du phosphore rouge.

- Dans une éprouvette tenue à 45° dans une pince, on place un morceau de phosphore gros comme un pois et un peu d'anhydride chromique. On chauffe. Le phosphore fond puis réagit vivement (flamme et fumées) avec l'anhydride. Après refroidissement, on observe que les parois de l'éprouvette sont tapissées d'une couche rouge. Si on remplit d'eau l'éprouvette, on voit qu'après un long moment celle-ci se colore en vert par suite de l'agitation brownienne de petites particules d'oxyde de chrome vert. Si on verse alors l'eau et qu'on laisse tomber dans l'éprouvette quelques gouttes d'acide nitrique, une vive effervescence se manifeste avec dégagement de vapeurs rutilantes, preuve que la couche rouge qui tapissait l'éprouvette était constituée de phosphore rouge. L'éprouvette ne peut être récupérée car, sous l'effet de la chaleur, une partie de l'oxyde de chrome s'est attaché au verre.

- Dans un petit creuset, on fait fondre du plomb. On y laisse tomber un petit morceau de phosphore. Il y a formation du phosphure de plomb.

- Dans un tube de silice, on place du phosphore rouge et, un peu plus loin, du magnésium. On fait passer du CO_2 dans le tube et, quand ce dernier en est rempli, on continue tout en chauffant d'abord le tube là où se trouve le magnésium puis ensuite le phosphore. A l'extrémité du tube apparaît alors une flamme et beaucoup de fumée. Il y a formation d'un phosphure de magnésium.

- Dans un petit creuset, on réalise un mélange intime de 3 parts de soufre en fleur pour 4 parts de phosphore rouge. On chauffe. Le mélange s'enflamme et il se produit d'abondantes fumées blanches. Une fois la masse éteinte, on la laisse refroidir. Ce solide, constitué de sesquisulfure de phosphore P_4S_3, et qui est utilisé dans la fabrication des allumettes dites suédoises, est stable et se dissout dans le sulfure de carbone (nettoyage du creuset).

- On mélange un peu de chlorate de potassium et de phosphore rouge. On humecte l'ensemble puis on chauffe progressivement. Bientôt, des étincelles jaillissent et on ne retrouve au final qu'une masse rouge que l'on peut faire réagir, avec prudence, avec de l'acide nitrique (la réaction, intense, ne se produit pas immédiatement).

Autres :

- Dans un creuset, on fait chauffer un peu de bismuth. Lorsqu'il est devenu liquide, on verse un peu de soufre. Immédiatement l'ensemble se transforme en sulfure de bismuth qu'on peut ensuite faire réagir avec HCl pour produire H_2S.

- On prépare d'abord un amalgame de mercure-étain en faisant chauffer 6 parts de Hg pour 12 d'étain. Quand cet amalgame est refroidi, on le fragmente en morceaux qu'on mélange intimement avec 6 parts de soufre et 6 parts de chlorure d'ammonium. On fait chauffer le tout jusqu'à ce que les abondantes fumées bleues toxiques cessent, si possible en mélangeant de temps en temps à l'aide d'une baguette en verre (faire cette expérience à l'air libre et contre vent). On obtient ainsi l'or mussif (sulfure stannique). On a souvent dit que des alchimistes avaient jadis abusé de la crédulité d'un bon nombre de personnes en réalisant cette expérience devant elles pour prouver en apparence leur savoir-faire. J'émets des doutes à ce sujet car il faut quand même pas mal d'imagination pour confondre l'or mussif, jaune terne, avec de l'or véritable !

16.2. ACIDES ET SELS MINERAUX DIVERS

Avec des acides minéraux :

- L'acide sulfamique (ou sulfamidique, voire aminosulfonique) utilisé comme détartrant pour les appareils ménagers permet d'effectuer une expérience rarement décrite. On commence par mettre une petite quantité de cet acide dans une éprouvette bien sèche et on le chauffe. L'acide fond rapidement et dégage de fortes quantités de vapeurs blanches. En fait, il se décompose en fournissant du SO_3 qui, au contact de l'humidité de l'air, forme un panache de fumées blanches.
On refait l'expérience en prenant un ballon d'une centaine de ml à large col qu'on relie de manière aussi proche que possible par une tête de drechsel fixée dans le rodage supérieur d'un tube en boro3.3. bien sec placé dans de l'eau mélangée de cubes de glace. Dans ce ballon, on place 1 cm d'épaisseur d'acide sulfamique et on chauffe lentement. L'acide fond puis, à mesure que la température s'élève, on voit se former une matière noire, pâteuse, qui coule dans le tube boro. On stoppe l'opération et on déconnecte ce tube de sa tête en verre. Ce tube se remplit alors de vapeur blanche, d'un peu de liquide noir pâteux et de cristaux peu visibles. Si on laisse tomber quelques gouttes d'eau dans ce tube, une réaction vive, très exothermique, se produit avec un bruit de sifflement ou d'explosion sourde. En outre, un fort panache de « fumées » blanches s'échappe alors du tube. Le trioxyde de soufre est en effet très avide d'eau et forme avec celle-ci du H_2SO_4, ce qui peut se vérifier aisément en utilisant un indicateur de PH et en versant ensuite dans le tube un peu de chlorure de baryum qui donnera un précipité blanc.
REMARQUE : dans le cas présent, la réaction est si exothermique qu'il vaut mieux recevoir le SO_3 dans un tube genre éprouvette plutôt qu'un drechsel classique. En effet, un drechsel qui comporte des

soudures pour former son pied pourrait éclater, même s'il est en boro 3.3.

- Dans un creuset, on fait chauffer de l'acide borique. Ce dernier fond progressivement en faisant des bulles qui font gonfler la matière. Si l'on triture cette matière molle à l'aide d'une baguette en verre, on peut en détacher des fils comme s'il s'agissait de verre fondu. Il se forme de l'anhydride borique B_2O_3.
ATTENTION : le creuset est généralement perdu. Quant à la baguette, elle est elle-même attaquée.

- Dans une éprouvette en verre borosilicaté, on chauffe parts égales d'acide borique et de pentoxyde de vanadium. D'abord il y a dégagement de vapeur d'eau puis, peu à peu, les deux substances se liquéfient puis commencent à se boursoufler en une sorte de magma rouge. Il faut cesser de chauffer avant que la teinte devienne noire. On laisse refroidir, on ajoute un peu d'eau et on agite. On obtient ainsi un liquide opaque d'une couleur jaune ou verdâtre qui même placé en centrifugeuse pendant une à deux minutes reste opaque tant les particules qui le constituent sont minuscules. Après repos de plusieurs heures, la décantation s'effectue néanmoins.

Avec des sels de sodium, potassium, ammonium et calcium :

- On fait fondre un peu de nitrate de sodium dans un creuset puis on y laisse tomber un peu de chlorure d'ammonium. Il y a de fortes fumées blanches et, parfois, des flammes.

- Dans une grande éprouvette raccordée par un tube à un verre à pied dans lequel on a mis de l'eau de baryte, on met du bicarbonate de soude et on chauffe. L'eau de baryte se trouble rapidement. Le bicarbonate s'est en effet transformé en carbonate avec dégagement de CO_2. Si on continue à chauffer, il y a un second dégagement de CO_2, mais accompagné cette fois d'eau. La transformation évolue désormais vers l'oxyde.

- Dans un creuset, on fond 1 part de KI puis on y ajoute 1 part de chlorate de K. Cela devient spongieux. On dissout ensuite dans l'eau chaude et on obtient ainsi de l'iodate de K qui peut devenir jaunâtre si exposé à la lumière. Si on y ajoute une solution de H_2SO_3, on libère la totalité d'I_2.

- Dans un creuset, on fait fondre progressivement du nitrate de potassium. Dès qu'il est fondu, on saupoudre de C en poudre. Flammes et fumée surgissent.

- Dans un creuset de porcelaine, on chauffe, à l'abri de l'air, du ferrocyanure de K. Il fond et devient noir. Continuer un bon moment à chauffer. Les constituants se séparent. N_2 s'échappe, C et Fe forment la partie noire constituée de carbure de fer. Il reste du cyanure de K qu'on peut récupérer en le faisant dissoudre dans l'eau. On le teste au moyen de l'acide picrique qui devient rapidement rouge.
ATTENTION : le creuset est perdu. Certains auteurs recommandent de faire cette expérience en mélangeant 8 parts de ferrocyanure à 3 parts de carbonate de potassium, mais le résultat tel qu'exposé ici n'est pas différent.

- Dans un mini tube à essai (qui sera sacrifié) on chauffe un mélange d'oxyde de cuivre noir avec du cyanure de sodium. Très vite, il y a comme une ébullition et la masse grise du départ forme sur le tube un tapissage rouge brique. Il s'est formé du cyanate de sodium et du cuivre, ce qui peut être aisément vérifié en versant dans le tube quelques gouttes d'acide nitrique qui produiront des vapeurs rutilantes et une solution verte.

- Dans un creuset, on chauffe au rouge pendant cinq bonnes minutes un mélange intime de deux parts de sulfate de potassium avec 1 part de noir animal ou de charbon de bois réduit très fin. Les blocs noirs que l'on retirera sont composés de sulfure de potassium aisément identifiable par le gaz qu'ils dégagent lorsqu'ils sont placés dans HCl.

- Dans un creuset en porcelaine, on fait chauffer du cyanure de sodium ou de potassium jusqu'à ce qu'il fonde. Lorsque le liquide est bien clair, on y verse de l'oxyde plomb en remuant avec une baguette de verre pendant moins d'une minute. Enfin, on fait s'écouler le liquide chaud en un long ruban sur une brique réfractaire. On obtient ainsi un culot de plomb bien brillant qu'il suffira de plonger dans l'eau pour le débarrasser du sel qui l'entoure.
La même expérience peut être réalisée avec des oxydes d'antimoine ou d'étain.

- Dans une longue éprouvette, on place un mélange intime de carbonate de calcium et de chlorure

d'ammonium. On le fait chauffer. Il se dégage de la vapeur d'eau ammoniacale (reconnaissable à son odeur et à son PH) ainsi qu'un carbonate d'ammonium qui vient se condenser dans la partie froide de l'éprouvette.

- Dans un creuset, placer 1 part de chlorure d'ammonium avec 4 parts de litharge et chauffer au rouge. Au refroidissement, on découvre une substance jaune qui est l'ancien jaune de cassel des peintres. C'est un mélange, en proportions variables, d'oxyde et de chlorure de Pb.

- Dans une éprouvette ordinaire, on place une quantité comme un pois de nitrate de sodium qu'on mélange avec une quantité identique d'acétate de sodium. On chauffe sur une flamme pas trop forte. L'ensemble commence par se liquéfier, puis, à une température assez élevée, il y a explosion et un nuage blanc est brusquement propulsé hors de l'éprouvette (voir illustration 146). Prendre les précautions d'usage !


Illustration 146

- Dans une éprouvette en verre boro 3.3., on chauffe une part de chlorure d'ammonium avec une part d'oxyde de cuivre (II) noir. Lorsqu'il commence à s'échapper des fumées, on constate à l'odeur et à l'aide d'un papier réactif mouillé qu'il s'agit de NH_3. Des traces colorées bleues et vertes peuvent apparaître sur la paroi interne de l'éprouvette. Dès que le contenu de l'éprouvette devient noir, on laisse refroidir puis on y verse 5 cm d'eau distillée. Cette dernière se colore en bleu parce qu'il s'est formé du chlorure de cuivre.
ATTENTION : la présence d'ammoniaque risque de créer un précipité d'hydroxyde lorsqu'on ajoute l'eau. Quelques gouttes de HCl font immédiatement disparaître ce précipité et redonnent une liqueur verte.
Le même type d'expérience peut se faire avec d'autres oxydes comme le plomb ou le zinc ; mais le résultat est moins démonstratif puisque les chlorures de ces métaux sont incolores.

- Dans un creuset on fait chauffer quelques fragments de chaux vive afin de s'assurer que toute l'eau contenue dans celle-ci soit bien éliminée et que l'on se trouve bien en présence de CaO. On verse ensuite ces fragments dans une capsule en verre ou en porcelaine et on laisse tomber, dessus, quelques gouttes d'eau. Un sifflement se fait entendre et les fragments gonflent légèrement en se craquelant. Si on ajoute encore de l'eau, l'émiettement des morceaux s'accentue. On dit que la chaux se délite et on parle donc parfois de chaux délitée en lieu et place de chaux éteinte (hydroxyde de calcium).
On peut, en faisant chauffer du marbre ($CaCO_3$) à l'aide d'un puissant bec mecker, faire en sorte que la pierre se transforme en CaO ; mais l'opération est difficile. Coupler un mecker et un chalumeau butane/propane semble préférable. Cette opération illustre assez bien le principe de l'industrie de la chaux.

Avec des sels de Fer, Zinc, Cuivre, Nickel et Plomb :

- Dans un tube à essai on chauffe de l'oxalate de fer (II). La poudre jaune noircit rapidement et forme un nuage de très fines particules avant de se condenser en tas dans le tube. Il suffit alors de retourner à l'envers ce dernier à +/- 1,50 mètre du sol pour voir tomber une pluie d'étincelles rouges un peu semblables à celles qui jaillissent quand on découpe une barre de fer à l'aide d'une meuleuse d'angle. On a en effet obtenu ainsi de l'oxyde de fer pyrophorique, c'est-à-dire capable de s'enflammer spontanément au contact de l'air. L'expérience est évidemment plus spectaculaire dans le noir ou en lumière très faible (voir illustration 147).
Si on ne dispose pas d'oxalate de fer (II), on peut en obtenir en chauffant un mélange constitué d'une solution d'acide oxalique et d'une autre de sulfate ferreux. Le précipité jaune se forme assez rapidement et peut-être recueilli par filtration. On peut ensuite immédiatement le sécher et le transformer en oxyde de fer pyrophorique en le chauffant fortement dans un tube à essai.

Illustration 147

- Dans un creuset, on chauffe au rouge pendant dix minutes un mélange d'un peu d'oxyde de zinc avec 4 fois son poids de carbone pulvérulent. On obtient de petits globules de zinc.

- On prépare un mélange intime d'amidon et du CuO en les broyant ensemble dans un pilon. On le chauffe ensuite dans une éprouvette en boro 3.3. Il se dégage du CO_2 et un anneau de cuivre rouge se forme dans l'éprouvette.

- Un peu de carbonate de nickel en poudre est chauffé dans une éprouvette boro. La poudre noircit complètement. On laisse refroidir puis on ajoute HCl. Aussitôt, on obtient un beau liquide vert transparent.

- On mélange intimement 30gr de litharge avec 4 ou 5 gr de charbon finement pulvérisé et on chauffe au rouge dans un creuset couvert. Il se forme du plomb métallique tandis que s'échappent CO et CO_2.

Avec des sels de magnésium :

- Dans un creuset en porcelaine, on chauffe $MgCl_2$ hydraté. Il devient d'abord liquide, puis, peu à peu, la masse gonfle et devient blanche, solide et très légère. Il y a d'abord un dégagement de HCl puis la matière se transforme en $Mg(OH)_2$ et enfin en MgO. On peut constater le dégagement de HCl en approchant un flacon contenant de l'ammoniaque : des fumées blanches apparaissent aussitôt. Si on verse un peu d'eau sur MgO on obtient aussitôt $Mg(OH)_2$ très alcalin.

- Dans une éprouvette en boro 3.3., on chauffe à 300° du carbonate de magnésium. Le gaz qui se dégage réagit avec l'eau de chaux car il s'agit de CO_2. Il reste du MgO.

- Dans une éprouvette, on chauffe un mélange solide de chlorure de magnésium et de dioxyde de manganèse. On observe un dégagement de chlore.

- Dans une éprouvette, on chauffe un mélange solide de permanganate de potassium et de chlorure de magnésium. On observe un dégagement de chlore.

- Dans une éprouvette, on chauffe un mélange solide de sulfate de magnésium, chlorure de sodium et dioxyde de manganèse. On observe un dégagement de chlore.

Avec des sels de manganèse :

- Si, en utilisant un bec mecker, on chauffe à plus de 1000° du dioxyde de manganèse noir dans un creuset d'alumine ouvert, cet oxyde noir se transforme en oxyde rouge Mn_3O_4.

- Dans un creuset en porcelaine, chauffer au rouge du NH_4Cl et du MnO_2 préalablement bien mélangés ensemble. NH_3 et H_2O s'échappent et peuvent être aisément mis en évidence. Lorsque cela a cessé ou diminué fortement, laisser refroidir puis diluer et filtrer. On observe, par réaction avec une solution de NaOH ou de ferrocyanure de potassium que du chlorure de manganèse s'est formé.

- Dans un creuset de porcelaine, on chauffe 2 parts de $MgCl_2$ et 1 part de MnO_2. On sent un dégagement de chlore et il se forme du chlorure de manganèse décelable, en solution, par les précipités qu'il forme avec les solutions de NaOH ou de ferrocyanure de potassium.

- Dans une éprouvette, on place un mélange intime d'acide oxalique et de dioxyde de manganèse. On chauffe et on recueille le gaz qui s'échappe dans de l'eau de chaux. Celle-ci se trouble rapidement par suite du dégagement de CO_2. Dans l'éprouvette, il s'est formé de l'eau et un oxalate de manganèse.

- Dans un creuset, on chauffe une part de MnO_2 avec deux parts de nitrate de potassium. Après refroidissement, on dilue dans l'eau. On obtient un liquide vert qui est une solution de manganate de potassium. Exposée à l'air, elle vire au rose puis au violet en formant du permanganate de potassium.

- Un peu de carbonate de manganèse en poudre est chauffé dans une éprouvette en boro 3.3. Il devient noir. On verse un peu de HCl dessus. Une mousse fort abondante jaillit et l'odeur de chlore est perceptible. Le liquide, quant à lui, est plutôt de couleur brune.

- Chauffer du permanganate de potassium dans une éprouvette. De l'oxygène se dégage et il reste un résidu d'un mélange de manganate et d'oxyde de manganèse. On dilue dans l'eau et on filtre. La coloration verte du manganate apparaît.

Avec des sels de chrome :

- Dans une éprouvette, on met 1 cm³ de chlorure de fer (III) en poudre mélangé à un peu d'anhydride chromique. On chauffe. Très vite la totalité de la masse devient liquide et prend une couleur rouge sang. Un papier indicateur glissé au sommet de l'éprouvette, là où il y a une légère buée, montre un assez fort degré d'acidité. Il s'est formé, entre autres choses, du chlorure de chromyle rouge sang et de l'acide chlorhydrique.

- Faire fondre dans une éprouvette, lentement et avec précaution +/- 1cm3 de chlorate de potassium puis y laisser tomber du sesquioxyde de chrome vert. Aussitôt, il se forme un chromate jaune de potassium qui, versé dans une solution d'acétate de plomb, donnera un précipité jaune citron caractéristique.
La réaction semble pouvoir être améliorée en mélangeant le sesquioxyde et le chlorate de potassium à de la potasse caustique.

- Dans un creuset en terre cuite, on fait fondre au bec mecker un mélange de NaOH solide avec de l'oxyde vert de chrome. L'hydroxyde commence par se liquéfier, ce qui donne un liquide vert foncé. Puis, en agitant avec une baguette de verre, on parvient à ramasser l'ensemble en une masse solide gardant la même couleur. On continue à chauffer jusqu'au rouge. Peu à peu, la couleur change et devient olivâtre tandis que la substance redevient pâteuse. On laisse refroidir, on dilue dans l'eau distillée et on laisse décanter 24h afin d'obtenir un liquide d'un beau jaune. La réaction avec l'acétate de plomb donnant un précipité jaune indique que le liquide est formé en grande partie de chromate de potassium.

- Dans un creuset, on chauffe au rouge de l'oxyde de chrome vert avec du carbonate de sodium et du nitrate de sodium. Quand l'ensemble est devenu liquide, on chauffe encore un peu puis on laisse refroidir. Enfin, on dilue dans l'eau et on laisse décanter. La solution jaune qui surnage contient du chromate de potassium reconnaissable au précipité jaune qu'elle donne avec une solution d'acétate de plomb.

- L'expérience suivante est un peu particulière car elle ne nécessite pas un chauffage extérieur. On place un petit tas de bichromate de potassium dans un creuset de porcelaine et on le mouille complètement d'alcool qu'on enflamme. Il se produit de l'oxyde de chrome.

- Dans un creuset, on chauffe 100 gr d'acide borique et 33 gr de bichromate de potassium. L'ensemble fond et forme peu à peu une sorte de pâte rouge vitreuse dans laquelle, lorsqu'on mélange avec un agitateur en verre, s'étirent des « fils ». On laisse refroidir et on mélange avec de l'eau. Le chromate de potassium jaune orange se dissout et il reste un hydroxyde de chrome vert insoluble appelé par les peintres le « vert Guignet ».

- Dans un creuset, on fait chauffer du bichromate de potassium solide avec de la fleur de soufre. Lorsque l'ensemble se liquéfie, on agite avec une baguette en verre. De petites étincelles peuvent se produire. Après refroidissement, si l'on ajoute de l'eau, on reconnaît la couleur jaune caractéristique d'un chromate.

Avec des sels d'antimoine et d'arsenic :

- On mélange de l'émétique (mélange de tartrate de potassium et d'antimoine) à du charbon de bois et on porte le tout au rouge dans un creuset de porcelaine muni de son couvercle. On laisse refroidir. A l'ouverture du couvercle, on constate qu'une sorte de croûte s'est formée à la surface du solide. Si on touille un peu dedans à l'aide d'un agitateur en verre, on perçoit quelques minuscules flammèches ou points rougeoyants. Versé dans l'eau, ce solide révèle un PH très alcalin contrairement à une solution d'émétique ordinaire. Certains ouvrages disent que la substance est devenue pyrophorique et qu'elle peut s'enflammer, y compris avec détonation, si elle est projetée dans l'air humide. Mises à part les flammèches dont question ci-dessus, je n'ai pas observé d'autres caractères pyrophoriques.

- Dans une longue éprouvette, on chauffe un mélange intime de charbon de bois finement pulvérisé et d'anhydride arsénieux. On observe, un peu plus haut que là où on a chauffé, la formation d'un anneau faisant miroir sur les parois de l'éprouvette. Il s'agit d'arsenic pur.
Dans cette expérience, l'anhydride arsénieux peut être remplacé par divers sels d'arsenic.

- Dans une longue éprouvette, on fait chauffer un peu d'orpiment (minerais de sulfure d'arsenic). Le soufre se dégage et va se condenser dans la partie haute de l'éprouvette tandis qu'il se forme un globule d'arsenic pur qu'il sera facile de détacher dès que l'éprouvette sera refroidie. C'est un moyen aisé de

préparer l'arsenic métallique assez semblable à celui qui permet la préparation du mercure métallique. Il ne faut pas confondre cet arsenic métallique avec le poison en poudre que de nombreux romanciers nomment ainsi et qui n'est autre que l'anhydride arsénieux dont il a déjà été plusieurs fois question précédemment.

- Dans un tube en boro 3.3. tenu verticalement dans une pince, on place un peu de nitrate de potassium que l'on fait fondre. Lorsqu'il est fondu, on y laisse tomber du sulfure d'antimoine en poudre (Sb_2S_3). La combustion est vive et dégage pas mal de fumées jaunes (Illustration 148).

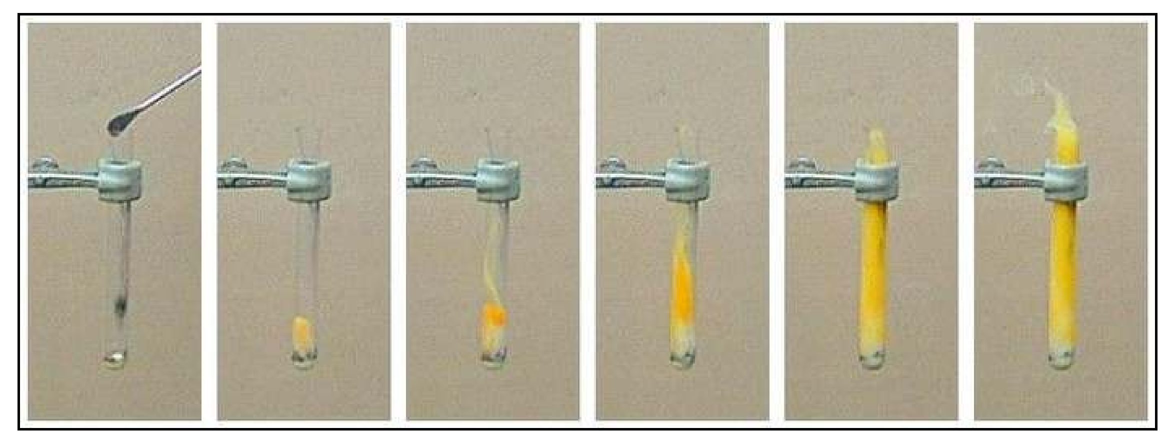


Illustration 148

Avec des sels d'autres métaux :

- Dans un creuset, on place une petite quantité de chlorure de cobalt, la même quantité de soufre en fleur et le double de sucre en poudre. Bien mélanger les trois constituants puis chauffer. L'ensemble se met à fondre, vire au noir et se met à gonfler très fort. A la fin, il ne reste qu'un solide très léger comme une grosse meringue. Le creuset est généralement perdu.

- Une pointe de spatule de carbonate de cobalt neutre bivalent ($CoCO_3$) est chauffée dans une éprouvette en boro 3.3. La poudre rose devient subitement noire. On laisse refroidir et on vide par-dessus du HCl concentré. On obtient immédiatement un beau liquide bleu, mais la totalité de la poudre noire ne se dissout cependant pas. Il faut attendre, pour cela, plusieurs jours et ne pas hésiter à utiliser une bonne quantité d'acide.

- On verse une solution de NaOH dans une solution de chlorure de mercure (II). Il se forme aussitôt un beau précipité jaune qu'on laisse décanter et qu'on sèche. On a ainsi de l'oxyde de mercure (II). Mélangé avec de l'ammoniaque, ce précipité donne un complexe blanc jaunâtre qui se solubilise dans HNO_3. Si on le chauffe, il devient de plus en plus rouge jusqu'à atteindre une couleur brique. Chauffé davantage encore, il libère de l'oxygène (qui a la propriété de rallumer un bout de bois n'ayant plus qu'un point rouge). Mélangé avec du soufre, puis chauffé dans une capsule en porcelaine, il donne un sulfure qui se décompose complètement par la chaleur en donnant des vapeur de mercure et du dioxyde de soufre. C'est une expérience qu'il faut impérativement réaliser au grand air.

- Faire passer un courant de H_2S sur un creuset chauffé, ouvert à l'air libre, et contenant un mélange d'hydroxyde de Baryum + NaOH. Une incandescence se produit.

- Dans un creuset, on place quelques morceaux de pierre d'alun. A mesure qu'on chauffe, le corps translucide devient blanc opaque en augmentant en volume au point, bien souvent, de sortir du creuset en formant une sorte de champignon.

- Dans une éprouvette en verre borosilicaté qui sera sacrifiée on chauffe ensemble de l'hydrogénosulfate de sodium et du dioxyde de titane. La fonte est rapide puis il se dégage des vapeurs blanches et l'ensemble redevient solide en prenant progressivement une couleur jaune qui disparaît au refroidissement.

16.3. SUBSTANCES ORGANIQUES DIVERSES

- Une éprouvette (qui sera sacrifiée) est disposée horizontalement ou très faiblement inclinée, puis remplie de petits bouts de bois. Par un bouchon en liège et un court tube en verre, on relie cette éprouvette à un petit ballon placé dans un mélange réfrigérant (glace + $CaCl_2$). Le ballon comporte un tube de dégagement se terminant par un bec effilé. On chauffe l'éprouvette. Du goudron, des gaz et autres substances se dégagent. Elles seront recueillies dans le petit ballon tandis que le gaz pourra être enflammé à sa sortie du bec effilé. La même expérience peut être réalisée avec une houille grasse qui donnera généralement encore plus de gaz. Le petit ballon peut être aisément nettoyé à l'éther. Le nettoyage de l'éprouvette, quant à lui, n'est pas rentable.

- Dans une éprouvette assez large fixée verticalement à un pied placé à l'extérieur du laboratoire, on verse un mélange de 2/3 de chlorate de potassium avec 1/3 de MnO_2. Pour des raisons de sécurité, ce mélange ne devra pas occuper un volume supérieur à celui d'une olive. On chauffe au bunsen portatif jusqu'à liquéfaction et apparition de bulles d'oxygène. On retire prestement le bunsen et on laisse tomber dans l'éprouvette un morceau de sucre gros comme un pois. Une grande flamme apparaît ainsi que d'abondantes fumées. La chaleur dégagée est intense.

- Dans une éprouvette de 3 cm de diamètre qui sera sacrifiée, on place un mélange de 9 gr de chaux vive réduite en poudre, 6 gr de KOH (ou NaOH) réduit en poudre et 6 gr d'acétate de sodium en poudre. L'éprouvette est fermée d'un bouchon laissant passer un tube effilé. On chauffe la masse jusqu'à ce qu'une bonne partie fonde et réagisse avec le reste. Enfin, lorsqu'on est sûr que le gaz qui s'échappe a envahi la totalité de l'éprouvette, on l'enflamme au bout du tube effilé. C'est du méthane. Le KOH ronge l'éprouvette et c'est la raison pour laquelle elle est sacrifiée. L'expérience peut se faire sans la chaux vive qui n'est là que pour atténuer le rôle du KOH sur le verre.
ATTENTION : il faut être certain que l'éprouvette a été entièrement purgée de l'air qu'elle contenait, sinon il y aurait explosion (coup de grisou dans les mines de charbon jadis).

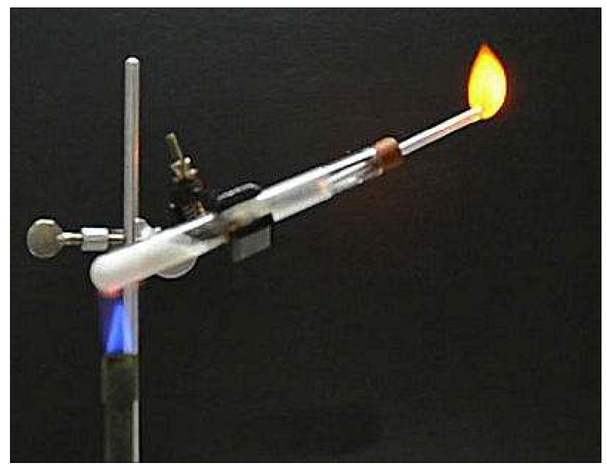


Illustration 149

- Dans une éprouvette de type classique fermée par un bouchon traversé par un petit tube en verre effilé à son sommet, on chauffe du formiate de sodium. Lorsque ce dernier se liquéfie, on met l'extrémité du tube en verre en contact avec une flamme. Il y a inflammation. Si on continue à chauffer, la flamme change d'aspect. C'est parce qu'au début il s'est dégagé de l'hydrogène puis, ensuite, du CO. Il ne faut donc pas présenter l'éprouvette trop vite à la flamme de peur qu'elle éclate à cause du mélange détonant hydrogène + air (illustration 149).
Si, au lieu de chauffer le formiate seul on chauffe un mélange de formiate et d'hydroxyde de sodium, on n'obtient qu'un dégagement d'hydrogène qui peut être enflammé. La flamme de l'hydrogène, habituellement d'un bleu pâle, prend ici une couleur jaune caractéristique due à la présence d'ions sodium. Dans l'éprouvette, il demeure du carbonate de sodium qui, après refroidissement, réagit vivement avec quelques gouttes de HCl pour former du CO_2 aisément identifiable.

- Dans un creuset, on verse successivement une petite cuillerée de phénol, une autre de potasse caustique et, enfin, une troisième de chaux éteinte. On chauffe en agitant avec un agitateur en verre. Il y a une première liquéfaction partielle, suivie d'un durcissement, suivi lui-même d'une nouvelle liquéfaction, totale cette fois. Enfin, ce liquide passe peu à peu du jaune au vert puis au rouge violacé. Il s'est formé de l'acide rosolique. Si on continue à chauffer, il y a carbonisation.

- Dans une grande éprouvette, mélanger du glucose et de l'anhydride phosphoreux. Chauffer légèrement. Une carbonisation instantanée se produit.

- Dans une grosse éprouvette, on chauffe un mélange d'urée et de chaux sodée. On fait arriver le dégagement gazeux face à une languette de mesure de Ph humidifiée et juste au-dessus d'un petit flacon contenant HCl. Le PH et les fumées blanches de chlorure d'ammonium indiquent qu'il se dégage du NH_3.

- Dans une grande éprouvette, on chauffe lentement de l'urée. Celle-ci commence par fondre en un liquide transparent puis, peu à peu, dégage de l'ammoniac et de la vapeur d'eau. Le liquide devient ensuite subitement laiteux puis blanc, comme un lait de chaux. On continue à chauffer jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'une substance solide. On note, au bout de l'éprouvette, qu'il s'est reformé de l'urée, par combinaison de l'ammoniac et d'un peu d'acide cyanique. On laisse refroidir, puis on verse peu à peu H_2SO_4 concentré. A l'aide d'une baguette en verre, on concasse le solide blanc dans l'acide puis on chauffe à nouveau jusqu'à obtenir un liquide transparent pouvant être légèrement jaune. On laisse à nouveau refroidir puis on ajoute, goutte à goutte, du HNO_3 concentré. Le contenu de l'éprouvette s'échauffe et mousse beaucoup tandis que des vapeurs se dégagent en abondance. Lorsque l'ajout de HNO_3 ne produit plus de mousse, on laisse refroidir légèrement le liquide devenu blanc puis on ajoute progressivement de l'eau. Alors l'acide cyanurique se dépose.
REMARQUE : il est plus facile de préparer l'acide cyanurique en faisant passer un courant de Cl_2 sur de l'urée maintenue en fusion dans un tube.
Une variante de cette expérience existe. Quand, après chauffage, il ne reste pus qu'un solide blanc dans l'éprouvette, on dilue celui-ci dans de l'eau en l'écrasant si nécessaire à l'aide d'un gros agitateur en verre plein. On ajoute ensuite très peu d'une solution de NaOH. Le liquide, laiteux, devient alors complètement transparent. On y verse enfin quelques gouttes d'une solution de sulfate de cuivre et on agite énergiquement. Le précipité d'hydroxyde de cuivre qui se forme d'abord disparaît rapidement et la totalité du liquide prend une teinte mauve à violette selon les concentrations.

- Dans une éprouvette, on chauffe du nitrate d'urée. Vers 140° il se dégage brusquement de l'azote, du CO_2 et du NO. Si on continue à chauffer, il y a encore divers dégagements gazeux : NO, CO_2 et NH_3.

- Dans une grande éprouvette, chauffer un mélange d'acide citrique en cristaux et de MnO_2. On fait passer les vapeurs qui se dégagent dans un tube refroidi puis dans un flacon contenant de l'eau de baryte. L'eau de baryte se colore rapidement en blanc. Quant au liquide récupéré dans le tube refroidi, c'est de l'acide acétique. D'autres substance se dégagent également car on perçoit une odeur de bois brûlé. Dans l'éprouvette, il y reste deux acides pyrogénés : l'acide citraconique et l'acide itaconique.

- Dans une éprouvette, on chauffe un mélange de bicarbonate de sodium et d'aspirine. De fortes vapeurs blanches apparaissent et la partie solide noircit complètement.

- On place un peu d'hydroquinone dans une éprouvette et on chauffe très doucement. La substance solide se liquéfie puis la couleur, de jaune très pâle, vire au brun clair. Une sorte de dépôt blanc peut apparaître alors sur les parois de l'éprouvette. En continuant à chauffer très doucement (il faut bien écarter l'éprouvette de la flamme du bunsen) on voit alors de très fines particules réfléchissantes qui se déplacent dans le tube puis une condensation mauve apparaît sur les parois froides. Cette expérience nécessite un certain savoir-faire pour éviter de chauffer trop vite et trop fort.

17. ELECTROLYSES

Les électrolyses, diront certains, sont parmi les expériences les plus simples à réaliser car elles demandent peu de matériel. C’est à la fois vrai et faux. En effet, les électrodes professionnelles coûtent horriblement cher et ne peuvent être achetées que dans le commerce spécialisé. Il y a néanmoins diverses possibilités de bricoler un matériel bon marché et très efficace.

Le plus simple est de travailler avec un tube en U dans les branches duquel on peut aisément fixer chacune des électrodes. Ces dernières peuvent être de simples feuilles métalliques attachées directement à des pinces crocodiles reliées au générateur électrique. Bien évidemment, un simple bécher peut également accueillir de telles électrodes, mais il sera parfois moins évident que dans un tube en U d’observer ce qui se passe à chacune des électrodes.

La source d’énergie électrique pourra être constituée d’une batterie ou d’un appareil fournissant un courant continu réglable tel qu’on en trouve dans les laboratoires d’électronique ou même dans les alimentation bas ampérage de certains appareils électroniques.

Si on veut pouvoir recueillir et identifier des gaz produits par électrolyse, il faut utiliser un voltamètre professionnel ou en bricoler un soi-même à l’aide de plusieurs tubes. Le principe de base consiste à faire arriver les électrodes par le bas dans des tubes connectés entre eux.

Il n’est pas bien compliqué de fabriquer des électrodes destinées à un voltamètre bricolé. Pour ce faire, on utilisera des tubes en verre creux dans lesquels on fera passer, selon les nécessités, un fil d’acier, de cuivre, ou d’un autre métal. Le creux du tube sera ensuite bouché en y injectant du silicone sanitaire. L’illustration 150 montre deux paires d’électrodes (en acier et en cuivre) ainsi préparées.

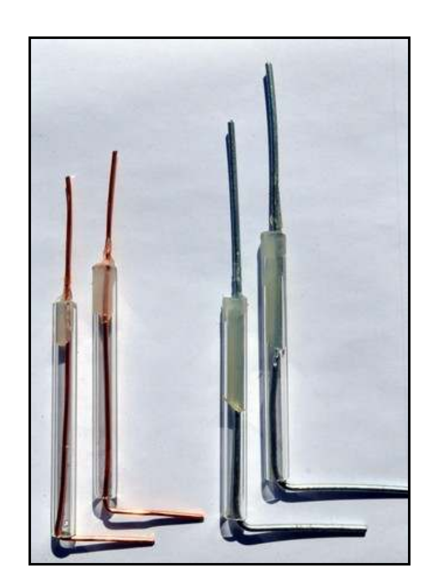


Illustration 150

On peut soumettre à l’électrolyse à peu près toutes les solutions salines imaginables et obtenir ainsi des résultats très divers qu’il n’est pas possible d’envisager ici. Voici donc quelques exemples qui peuvent être aisément réalisés et donner quelques idées...

Exemple 1 :

Borne + : un fil de cuivre torsadé
Borne - : une lame d’acier inoxydable.
Liquide : eau dans laquelle on aura mis du bicarbonate de sodium.
Au passage du courant électrique, la lame inox se recouvrira de cuivre et, en même temps qu’un fort dégagement de gaz aux deux bornes, on notera que le liquide se teindra en bleu et que du carbonate de cuivre se déposera sur l’électrode de cuivre.

Exemple 2 :

Même dispositif, mais l'eau bicarbonatée est remplacée par de l'eau vinaigrée. Résultat : le dégagement gazeux est moins important mais le dépôt de cuivre subsiste. Le fil de cuivre perd complètement son brillant mais reste net.

Exemple 3 :

Deux électrode en fil d'étain sont plongées dans une solution chlorhydrique de chlorure d'étain. Dès que le courant passe, il se forme de fines aiguilles d'étain à une électrode (voir illustration 151) tandis que rien ne se passe en apparence à l'autre électrode. Si on inverse le courant, les fines aiguilles tombent immédiatement là où elles s'étaient accumulées et d'autres commencent à se former sur l'autre électrode.



Illustration 151

Exemple 4 :

On utilise deux électrodes de cuivre et du sulfate de cuivre acidulé par l'acide sulfurique. L'anode perd de sa substance au profit de la cathode, d'où l'on voit se détacher des particules de cuivre.

Ces expériences ne présentant pratiquement jamais de danger autre que celui d'électrocution pour les maladroits. Attention cependant, dans certains cas, au dégagement de chlore hautement toxique.

18. TROIS EXPERIENCES DE PHYSIQUE

La chimie et la physique sont deux sciences qui se complètent souvent car les réalisations expérimentales de la première s'appuient souvent sur des notions élémentaires de la seconde (notions de pression, de vase communicants etc.).

Voici, à ce propos, trois expériences qui me semblent incontournables.

- On prend un tube fin de +/- 80 cm de long et on le remplit de mercure. Ensuite, on le retourne sur une petite cuve à mercure. Le mercure descend dans le tube, jusqu'à une hauteur qui, par rapport à la surface du liquide mercuriel dans la cuve, correspond exactement (en millimètres) à celle de la pression atmosphérique.

- Dans un ballon de 1 L on place +/- 400 ml d'eau qu'on fait bouillir. On cesse de chauffer et on attend que l'ébullition se calme puis on ferme le ballon par un bouchon en caoutchouc et on le retourne rapidement, col vers le bas. La surface de l'eau devient alors parfaitement calme. On place le ballon sous un peu d'eau froide. Aussitôt, l'ébullition reprend un moment puis cesse à nouveau. On fait à nouveau couler de l'eau froide et, à nouveau, l'ébullition reprend. Et ainsi de suite, un bon nombre de fois. Il s'agit là d'un moyen simple de montrer que la température d'ébullition est en rapport avec la pression atmosphérique.

- Un autre moyen de démontrer la même chose peut s'effectuer grâce à un dessicateur. On place dans celui-ci un bécher contenant un peu d'eau, puis on ferme au moyen du couvercle muni d'une sortie à robinet. On branche cette sortie à une pompe à vide et on met celle-ci en marche. Très vite, on voit des bulles s'élever de l'eau puis cette dernière se met à bouillir. On peut alors fermer le robinet, le vide opéré dans le dessicateur suffisant à laisser se poursuivre l'ébullition de l'eau. Dans le cas où on ne possède pas une pompe à vide assez puissante, on peut chauffer légèrement l'eau avant de la placer dans le dessicateur en veillant à ce que sa température ne se rapproche pas trop des 100°, ce qui rend l'expérience plus démonstrative.
En remplaçant le bécher d'eau par une sonnerie, on peut démontrer de la même façon que le son ne se propage pas dans le vide.

19. NETTOYAGE DE LA VERRERIE

Le nettoyage de la verrerie de chimie est la tâche la moins agréable que doit effectuer le chimiste professionnel ou amateur. Mais c'est pourtant une tâche indispensable qui réclame une certaine méticulosité.

Si, dans un laboratoire d'analyses spécialisé, il est indispensable d'utiliser une verrerie qui, au final, doit être rincée à l'eau distillée, cela n'est en aucun cas indispensable pour un laboratoire de lycée ou un laboratoire amateur. Il suffit donc, dans la plupart des cas, d'utiliser un détergeant prévu pour la vaisselle ordinaire et de rincer abondamment puis d'immédiatement faire sécher chaque flacon ou vase tête en bas. Même quand on habite une région où l'eau est très calcaire et peut laisser d'importantes traces sur la verrerie, ce n'est que dans certains cas rares qu'il faudra rincer à l'aide de l'eau vendue dans les grandes surfaces pour les fers à repasser.

Il faut utiliser principalement des brosses diverses de type « goupillon » ainsi qu'une éponge en mousse synthétique revêtue d'un côté d'une surface non métallique destinée au grattage. Il ne faut en effet jamais nettoyer la verrerie avec un tampon en laine d'acier. Veiller également à ce que les goupillons ne présentent pas une extrémité où le métal est laissé à vif car cela pourrait occasionner des bris de flacons. Parfois, pour pallier ce problème, il suffit de tordre l'extrémité du goupillon vers le haut à l'aide d'une pince d'électricien.

Certaines « taches » résistent à un nettoyage au moyen du simple détergent et du goupillon. Voici, à ce sujet, quelques « trucs » utiles...

Pour nettoyer un flacon contenant du soufre attaché aux parois

Y verser une solution de sulfure d'ammonium qui, en se transformant en polysulfure jaune, rendra au flacon sa limpidité première. Selon l'épaisseur de soufre présente, l'action peut être instantanée ou prendre quelques jours. On peut également utiliser de l'aniline chaude, mais c'est un procédé nettement plus coûteux.

Pour nettoyer de la verrerie sur laquelle s'accrochent des substances organiques

- On y verse une solution alcaline de permanganate de potassium et on laisse agir quelques heures. Ensuite, on jette cette solution et par HCl ou H_2O_2, on enlève le dioxyde de manganèse qui s'est formé.

Pour nettoyer un flacon ayant contenu longtemps du sulfate de cuivre

- A la longue, la solution de sulfate de cuivre laisse déposer sur les parois du flacon en verre un peu de cuivre qui rend le verre terne et brun-verdâtre. Il suffit, pour récupérer le flacon dans son état originel, de

le laver à l'aide d'acide nitrique dilué.

Pour nettoyer un verre noirci par des matières charbonneuses

- le chauffer avec MnO_2 en poudre.

Pour nettoyer un tube en verre auquel s'est attaché de l'oxyde de chrome vert

- L'oxyde de chrome vert qui s'attache aux parois du verre lorsqu'il se forme au cours de certaines combustions est impossible à dissoudre avec les acides. On utilisera donc un mélange de nitrate de sodium et de carbonate de potassium que l'on fera chauffer jusqu'à fusion sur les parties où s'est attaché l'oxyde. Ensuite, après refroidissement, le chromate jaune formé devrait partir à l'aide d'un simple lavage à l'eau.

Fragments de phosphore attachés aux parois en verre d'un flacon

Il arrive qu'au cours d'expériences avec du phosphore enflammé, des « taches » d'un jaune orange maculent les parois en verre du flacon. On peut les enlever avec prudence au moyen d'acide nitrique dilué (se méfier d'éventuelles projections).

Taches de permanganate de potassium

Le plus minuscule grain de permanganate peut tacher la paillasse ou l'évier pour peu que ces derniers soient humides. Ces taches peuvent être nettoyées aisément à l'eau oxygénée ou au bisulfite de sodium.

Pour récupérer un bijou en or taché par le mercure

- Il arrive, lors d'expériences avec le mercure, qu'une gouttelette de mercure touche une bague ou un bracelet en or que l'expérimentateur avait oublié de retirer. On a souvent dit que le bijou s'en trouvait irrémédiablement altéré. Pas du tout ! Il suffit de le placer dans l'acide nitrique étendu pendant quelques heures et de le polir ensuite avec une peau de chamois.

Taches diverses

- Beaucoup de taches diverses occasionnées par des expériences de chimie minérale peuvent s'enlever au moyen d'acide chlorhydrique ou nitrique, voire les deux mélangés pour former une eau régale. C'est, généralement, la première méthode à essayer. Un autre moyen assez efficace est l'utilisation du mélange sulfochromique dont la composition a été donnée précédemment. L'eau oxygénée peut également être essayée, mais toujours avec prudence. D'autres taches, de produits organiques, peuvent s'enlever grâce à des solvants divers. Le mieux est de commencer par les moins coûteux ou les moins purs (qu'on peut acheter dans les magasins de bricolage) : acétate d'éthyle, acétone, dissolvants pour peintures, éther, chloroforme... Divers alcools sont également efficaces dans certains cas.

20. TABLEAU DE PRES DE 120 EXPERIENCES ANALYTIQUES

Aujourd'hui, les laboratoires professionnels sont équipés de réactifs spécifiques complexes et de machines qui permettent d'identifier rapidement certaines substances ou même chacun des composants de mélanges de diverses substances. Il n'en a cependant pas toujours été ainsi. Jadis, en effet, les analyses chimiques recouraient à de nombreuses manipulations dont il est intéressant de connaître les principes de base.

Afin d'identifier des sels minéraux, par exemple, les chimistes les faisaient réagir en solution avec des réactifs susceptibles de provoquer des précipités ou des changements de coloration du liquide. La seule apparence des précipités et leurs couleurs permettaient, par recoupements successifs, de déterminer certains de leurs composants.

A la page suivante, le lecteur trouvera un tableau résumant succinctement les différents types de précipités ou de changements de coloration qu'on peut obtenir en faisant réagir à froid des solutions de réactifs simples sur diverses solutions salines. Il y a rien que là près de 120 expériences différentes à réaliser aisément à l'aide de produits assez courants. Le chimiste amateur y trouvera de quoi satisfaire son enthousiasme, tandis que le pédagogue verra là l'occasion de réaliser une belle leçon à laquelle il pourra convier différents groupes d'élèves expérimentateurs.

Au préalable, il faut néanmoins préciser diverses choses...

L'apparence des précipités et leur coloration varie souvent en fonction des concentrations des solutions utilisées mais aussi du PH de ces solutions. Les chimistes recommandent donc souvent d'effectuer certaines de ces expériences en milieux acidulés ou alcalinisés afin qu'elles produisent des effets plus prononcés. C'est une précaution dont on peut cependant se passer la plupart du temps à un niveau basique. Il faut cependant tenir compte de quelques particularités incontournables. Par exemple, le chlorure d'étain ne peut être mis en solution que dans de l'eau acidulée par HCl et, en conséquence, la réaction avec un carbonate alcalin produit surtout du CO_2 au départ. Dans ce cas, il faut donc travailler avec une solution très concentrée de carbonate, voire même à l'aide du sel non dilué mélangé directement dans la solution de chlorure d'étain.

D'autre part, certains sels à l'état neutre ne sont pas toujours aisés à obtenir ou à diluer dans l'eau. On peut alors user de subterfuges pratiques. Par exemple, pour obtenir un sel d'aluminium, on peut utiliser une solution d'alun dont le composé potassique n'interfère pas dans les réactions proposées ici.

Enfin, il faut tenir compte de la qualité même des réactifs. Par exemple, un sulfure alcalin peut contenir des quantités notables de polysulfures, ce qui peut produire des précipités légèrement différents.

Ci-dessous sont signalés les précipités colorés ou changements de coloration obtenus en mélangeant à froid des solutions de sels métalliques courants avec des réactifs tels qu'une solution de NaOH, d'ammoniaque, de ferrocyanure de potassium, de thiocyanate de sodium, de sulfure de sodium ou d'un carbonate alcalin. Une dernière colonne est prévue pour des réactions diverses ou spécifiques. Les sels peu fréquents ou ne donnant que de rares précipités avec ces réactifs (comme les sels alcalins, par exemple) n'ont pas été repris. Les réactions incertaines ou nulles sont signalées en gris.

	sol. NaOH	sol NH4OH	ferrocyanure de K	thiocyanate (sulfocyanure) de Na	sulfure sodium	carbonate alc.	divers
Aluminium III	blanc soluble dans excès	blanc insoluble dans excès		blanc	blanc	blanc	avec phosphate de sodium : précipité blanc
Argent I	brun clair ou olive		blanc	blanc	noir	blanc cassé	blanc avec HCl ou chlorure alcalin puis devenant mauve à la lumière rouge pourpre avec chromate de potassium
Baryum II	blanc non immédiat			blanc		blanc	blanc avec acide sulfurique dilué
Cadmium II	blanc		blanc jaunâtre	blanc	jaune	blanc	avec phosphate alcalin : blanc
Cobalt II	bleu passant au vert à l'air et rose à ébul.	bleu-vert soluble dans excès	vert	brun	noir	rose à rouge ou violet	
Cuivr(ique) II	bleu clair	bleu nuit soluble dans excès	rouge-brun	noir	noir	bleu clair	avec acide tannique : la coloration vire au bleu/noir
Etain II	blanc soluble dans excès de NaOH	blanc insoluble dans excès	blanc		brun chocolat	blanc	gris (Hg) avec chlorure mercurique une feuille de zinc s'y recouvre d'aiguilles de Sn
Fer(reux) II	blanc puis jaune-rouge à l'air	blanc verdâtre devenant rouge	blanc-vert devenant bleu	coloration brune	noir	blanc jaunâtre	avec ferricyanure de potassium : précipité bleu
Fer(rique) III	rouge brique	rouge brique	bleu	coloration rouge sang	noir	rouge brique	précipité de S avec H_2S et précipité noir avec acide tannique
Magnésium	blanc	blanc				blanc	blanc avec phosphate d'ammonium
Manganèse II	blanc rosé puis brun à l'air ou avec H_2O_2	blanc rosé puis brun à l'air	blanc	blanchâtre	blanc-rose	blanc	blanc avec oxalate de Potassium blanc colloïdal avec acide tannique
Mercure(ux) I	noir	noir	blanc gélatineux		noir	noir	blanc avec HCl ou chlorure alcalin vert avec KI et rouge avec chromate de Potassium
Mercur(ique) II	jaune	blanc	blanc		noir	brun	rouge avec KI et soluble dans excès
Nickel II	vert-pomme soluble dans NH_4OH	bleu	blanc-jaune ou blanc-vert	blanc se formant lentement	noir	vert clair	avec acide tannique : blanc floconneux
Plomb II	blanc	blanc	blanc	blanc	noir	blanc	blanc avec H_2SO_4, un sulfate ou un chlorure et jaune avec bichromate de K ou KI
Zinc II	blanc	blanc	blanc	blanc colloïdal	blanc	blanc	

ADDITIF 1

COMMENT PLIER LES TUBES EN VERRE

Le commerce spécialisé fournit quelques types simples de tubes de jonction en verre. Mais le vrai laborantin ne dois jamais hésiter à fabriquer lui-même les tubes qui lui conviendront au mieux. C’est, à vrai dire, un travail qui n’est pas bien compliqué.

Les tubes s’achètent obligatoirement chez un souffleur ou dans le commerce spécialisé. Il vaut mieux choisir des tubes en verre borosilicaté 3.3. parce que leur température de fusion est plus élevée que le verre sodique et qu’ils se plient donc moins soudainement. Au début, choisir de préférence des tubes de 8 mm de diamètre extérieur et de 4 mm de diamètre intérieur.

Pour plier un tube à angle droit ou aigu, il faut le chauffer sur une longueur de 6 ou 7 centimètres à l’aide d’un bec ou d’un chalumeau muni d’un accessoire de type « papillon » qui permet d’obtenir une flamme mince et allongée. On tient le tube du bout des doigts des deux mains que l’on garde écartées entre elles d’une trentaine de centimètres et on le chauffe, là où on va le plier, en le faisant tourner régulièrement de manière à obtenir un échauffement et un ramollissement aussi uniforme que possible. Quand la flamme, au contact du tube, devient orangée et que le tube lui-même se met à rougeoyer, il suffit de plier ce dernier à l’angle désiré en maintenant alors du côté de la flamme la partie extérieure de la pliure. C’est en effet cette partie-là qui devra s’étirer davantage que la partie opposée.

Pour réaliser un « bec de canard » on chauffe de même un tube, mais sur une longueur plus courte. Lorsque la flamme devient orange, on tire sur le tube en écartant les mains vers l’extérieur. A l’inverse, pour réaliser de petites boules ou une « tétine » permettant une meilleure jonction entre un tube en verre et un tube souple, on comprime le tube avant même que la flamme soit orangée, ce qui provoque en lui une déformation un peu semblable à une « olive », puis on refait la même chose 15 mm plus loin et, enfin, on refait cela entre les deux déformations déjà obtenues. Il suffit de veiller à ce que les deux extrémités du tube restent toujours dans le même axe pour que les déformations forment une « tétine » acceptable. Elle ne sera certes pas aussi régulière que celles qu’usinent les souffleurs au moyen d’accessoires spécialisés, mais elle sera tout aussi efficace.

Toutes ces manipulations sont à la portée d’une personne n’ayant pas deux mains gauche, comme on dit.

ADDITIF 2

REALISER UN CIRCUIT REFRIGERANT OU UNE TROMPE A EAU CONSOMMANT PEU D’EAU

L’utilisation d’un réfrigérant ou d’une trompe a eau, dans un laboratoire amateur, consomme généralement beaucoup d’eau. Deux bricolages simples permettent cependant d’économiser cette dernière dans des proportions considérables.

Pour alimenter en eau à peu de frais un réfrigérant, il suffit de recourir à un bac bien isolé (genre glacière de camping) dans lequel on place de l’eau refroidie par de gros accumulateurs de froid. Dans cette masse froide, on enroule ensuite un tuyau plein d’eau et on établit ensuite avec ce dernier un circuit

fermé dans lequel l'eau refroidie circulera au moyen d'une simple pompe d'aquariophilie. C'est aussi simple que cela !

En ce qui concerne la trompe à eau, utilisée pour obtenir des vides ou une forte circulation d'air dans un tube, on économie énormément d'eau en travaillant également en circuit fermé. L'astuce principale consiste à placer la trompe à eau à l'envers de sa position logique, c'est-à-dire tête en bas, et d'aspirer l'eau au niveau de sa sortie théorique en intercalant dans le circuit une pompe à eau assez puissante pour engendrer un fort courant d'eau dans le circuit. L'eau, aspirée de bas en haut par le « pied » de la trompe, aura exactement le même effet qu'un fort courant d'eau envoyé sous pression de haut en bas par sa tête.

ADDITIF 3

LES DEGRES BAUME

Le chimiste amateur sera parfois étonné de découvrir, dans un catalogue, sur un flacon ou dans un vieux livre de chimie, la précision suivante : « 66° Bé ». Qu'est-ce que cela signifie au juste ?

C'est le chimiste Antoine Baumé (1728 - 1804) qui inventa ce système basé sur la densité des liquides en rapport avec leur concentration. Bien qu'il fut utilisé longtemps, le degré Baumé (qui s'écrivait généralement « Bé ») finit pourtant par être exclu des unités de mesure légales françaises en 1961. Autrement dit, s'il est encore utilisé ici où là, c'est par pure tradition.

En dehors du milieu de la chimie, le degré Baumé fut surtout utilisé dans l'art culinaire pour mesurer la concentration en sucre des sirops. Dans ce domaine, il a été remplacé par le « degré Brix ».

Le calcul de la densité d'un liquide en fonction du degré Baumé n'est pas simple. Si on est confronté à une explication expérimentale ancienne utilisant ce système, le mieux est encore de pouvoir disposer d'un densimètre approprié, divisé donc en degrés Baumé.

Un des rares produits chimiques qui est encore vendu en mentionnant son degré Baumé est l'acide sulfurique. Il est donc bon de retenir que 65 ou 66° Bé correspondent respectivement à 92 ou 96 % de concentration.

ADDITIF 4

LES MELANGES REFRIGERANTS

Voici, à titre indicatif, quelques mélanges permettant d'obtenir des températures franchement négatives. Il en existe bien d'autres, mais souvent d'un usage moins commode ou utilisant des substances moins fréquentes ou plus coûteuses. Les températures signalées ici sont purement indicatives car elles peuvent varier en fonction de la température de départ ou d'une différence minime dans la composition du mélange. La glace doit toujours être pillée et les solides réduits en cristaux fins.

De 0° à - 20°:

- Une part de glace + 2 parts de $CaCl_2$ (- 10°)
- 4 parts de glace + 1 part KCl (-12°)
- 1 part glace + 1 part NH_4Cl (- 15°)
- 1 part glace + 1 part acétone (- 15°)
- 1 part glace + 1 part NaCl (- 17°)

EN-DESSOUS DE -20 ° :

- 3 parts glace + 1 part NaCl (- 21°)
- 1 part glace + 1 part KCl (- 30°)
- 1 part glace + 1/3 part $MgCl_2$ (- 33°)
- 1 part glace + 1,5 part $CaCl_2$ (- 45°)
- 1 part de $Ba(OH)_2$ et 1 part de NH_4Cl solides rapidement mélangées (-20 à - 30°)

ATTENTION : Ne jamais utiliser $CaCl_2$ anhydre car, au contact de la glace, il s'hydrate de manière exothermique.

CONCLUSION

Nous voici arrivés à la fin de ce guide. Il aurait pu être plus long encore et contenir bien d'autres expériences ; mais il aurait tout aussi bien pu être plus court. Trouver la juste mesure en ce domaine est difficile et il est donc impossible de contenter tout le monde.

J'espère simplement que les pages qui précèdent pourront être utiles à des enseignants ou des amateurs passionnés.

Encore une fois j'insiste sur un point capital : la chimie requiert, pour être pratiquée sans (trop de) danger, des connaissances théoriques nombreuses qui n'ont rien de « basique » et un savoir-faire qui ne s'acquiert qu'au fil du temps et des manipulations. La sagesse recommande donc de commencer par faire des expériences simples ne nécessitant qu'un matériel peu complexe et des produits peu dangereux pour, peu à peu, passer à des expériences plus complexes.

Internet, et plus particulièrement YouTube regorgent d'explications fournies par des amateurs n'ayant parfois que leur bonne-foi et leur ignorance pour justifier les sottises qu'ils disent ou montrent. Ici on verra un jeune homme expliquer comment fabriquer de l'acide nitrique à froid, là un autre utiliser une bouteille d'eau minérale pour contenir de l'azote liquide, là encore un autre qui a bricolé un extracteur d'essences végétales avec un vieux tuyau métallique et un réfrigérant constitué d'un tuyau en PVC. Et je passe sur ce jeune adolescent qui s'imagine recueillir de l'ammoniac sur une cuve à eau ! Autant de choses déraisonnables qu'il faut se garder d'imiter ou de considérer comme des informations valables.

Au final, j'espère avoir encouragé quelques vocations et découragé ceux qui n'avaient que des idées fausses concernant une science qui exige, avant tout, rigueur et méthode.

TABLE DES ENCADRES

Mise en garde.. 2
Bien observer et être patient 4
Remarque importante pour la suite. 13
Différence entre dissolution et solution 25
Eau distillée ou déminéralisée ?.. 37
Que signifie « instable ? » 38
Que signifie « chauffer à reflux » 75
Une précaution essentielle 80
Solutions gazeuse diverses 88
Attention à l'acide butyrique 101
Remarque (sur certaines eaux pétillantes). 105
Important conseil de prudence 120
Remarques préliminaires (sur la liquéfaction des gaz). 136
Manipulation du sodium 137
Potassium et calcium. 138
Remarques importantes au sujet du mercure 146
Le pseudo réactif « idéal » des sulfates 166
Le caméléon minéral 171
Substances cancérigènes 174
Attention : danger ! 189
Brûlures chimiques 190
Solution aqueuse d'acide pyrogallique. 196
Deux accessoires de protection très utiles 205
Méfiance et prudence 207
Avis aux « apprentis artificiers » 209
Précautions quand on chauffe H_2SO_4 concentré 221
Acide picrique = danger ! 234
Une allonge très utile 243
Solution de chlorurede chromyle. 249
Un réactif peu connu des chlorures 251

TABLE DES MATIERES

- INTRODUCTION. 1
- CONFUSIONS, IMPRECISIONS ET ERREURS. 3

- 1. LE MATERIEL. 9
- 1.1. Agencement du local ou des locaux. 9
- 1.2. Le matériel utile. 10
- 1.2.1. Les statifs. 10
- 1.2.2. La verrerie courante. 11
- 1.2.3. Les flacons de stockage. 15
- 1.2.4. Quelques flacons de stockage particuliers. 16
- 1.2.5. Les tuyaux. 19
- 1.2.6. Les bouchons.. 20
- 1.2.7. Le téflon (PTFE).. 21
- 1.2.8. Les appareils de chauffage. 23
- 1.2.9. L'épiradiateur. 25
- 1.2.10. Les agitateurs.. 26
- 1.2.11. Distillation et réfrigération.. 28
- 1.2.12. La filtration. 31
- 1.2.13. La dessiccation. 32
- 1.2.14. Le chauffage des solides à haute température. 33
- 1.2.15. Quelques trucs et astuces du passé. 33

- 2. UN PEU DE PEDAGOGIE. 35
- 2.1. Dix expériences démonstratives. 35
- 2.2. Pseudo-alchimie.. 40
- 2.3. Quelques observations physico-chimiques. 41
2.3.1. Diffusion et réactions cycliques. 41
2.3.2. Osmose et tension superficielle. 43
2.3.3. Les jardins minéraux. 43

- 3. LES INDICATEURS COLORES ET LES REACTIFS. 45
- 3.1. Les indicateurs colorés. 45
- 3.2. Les réactifs spécifiques. 46
- 3.3. Réactifs polyvalents. 48

- 4. LA PREPARATION ET L'USAGE DES GAZ. 50
- 4.1. Appareils continus. 50
- 4.2. Les divers modes de préparation des gaz. 53
- 4.3. Le matériel à utiliser. 65
- 4.3.1. Recueillir un gaz par déplacement d'air. 66
- 4.3.2. Recueillir un gaz par déplacement d'un liquide. 66

- 5. PREPARATIONS UTILES DIVERSES. 68
Remarques au sujet des solutions minérales aqueuses - Préparation de HNO_3 nitreux ou fumant - Préparation de l'eau régale - Mélange H_2SO_4 + Alcool(s) - Solution d'acide bromhydrique à 48% - Solution d'hypobromite de sodium - Nitrate mercureux - Nitrate mercurique - Mélange sulfochromique (acide chromosulfurique) - Anhydride chromique (oxyde de chrome VI) - Potasse alcoolique - Chaux sodée et chaux potassée - Solution de sulfate ou chlorure ferreux - Solution de sulfure de sodium ou d'ammonium - Chlorure de cuivre (I) et (II) secs ou en solution - Carbonate de cuivre - Chlorure d'étain (chlorure stanneux et chlorure stannique) - Sulfocarbonate (thiocarbonate) de potassium ou sodium - Sulfocarbonate d'ammonium - Sulfocyanure (sulfocyanate ou thiocyanate) de potassium ou de sodium.

- 6. GRANDE SOLUBILITE DE CERTAINS GAZ. 77

- 7. COMBUSTION D'UN GAZ.. 80

- 8. REACTIONS DES GAZ ENTRE EUX. 83
Avec au moins un halogène - Avec au moins du SO_2 - Avec au moins de l'ammoniac - Autres gaz

- 9. REACTIONS ENTRE UN GAZ ET UN LIQUIDE OU UN LIQUIDE CONTENANT DES PARTICULES SOLIDES. 88
- 9.1. Air ou oxygène. 88
- 9.2. Hydrogène. 90
- 9.3. HBr, HI, Br_2 et Cl_2. 90
- 9.3.1. Les chlorures décolorants et l'acide hypochloreux. 98
- 9.4. HCl. 100
- 9.5. SO_2.. 101
- 9.6. CO. 105
- 9.7. CO_2.. 105
- 9.8. H_2S. 106
- 9.9. NH_3.. 108
- 9.10. NO - NO_2 - N_2O_3.. 109
- 9.11. C_2H_2. 111
- 9.12. C_2H_4. 112

- 10. REACTIONS ENTRE UN GAZ ET UN SOLIDE (Hg étant considéré ici comme un solide). . . 113
- 10.1. Réactions avec l'air ou l'oxygène.. 113
- 10.2. Réactions avec des halogènes. 115
- 10.2.1. Dioxyde de chlore ClO_2. 125
- 10.3. HCl. 125
- 10.4. SO_2.. 126
- 10.5. NH_3.. 128
- 10.6. CO et CO_2. 130
- 10.7. H_2S. 131
- 10.8. NO, NO_2, N_2O_3. 132
- 10.9. N_2O.. 133
- 10.10. C_2H_2. 134
- 10.10. Dans H_2O en vapeur. 134
- 10.11. Vapeurs d'acétone ou d'alcool.. 134

- 11. REFRIGERATION OU CHAUFFAGE D'UN GAZ. 136

- 12. REACTIONS A FROID (LIQUIDES+SOLIDES ET LIQUIDES+LIQUIDES). 137
- 12.1. Réactions avec des métaux ou des métalloïdes. 137
Sodium, potassium et calcium - fer, zinc, cuivre, nickel, étain, plomb - magnésium et aluminium - chrome, cobalt, cadmium - bore, bismuth - molybdène, titane - mercure, argent, or - antimoine, arsenic - phosphore
- 12.2. Réactions avec les halogènes et les halogénures.. 149
Chlore - Brome - Iode - Acides bromhydrique et iodhydrique - Bromures, iodures et iodates
- 12.3. Réactions avec des sels minéraux. 133
Sels de calcium, sodium, potassium et ammonium - Sels de fer - Sels de cuivre - Sels

de zinc - Sels de plomb - Sels d’étain - Sels de nickel - Sels d’aluminium et de magnésium - Sels de cobalt - Sels de baryum, de cadmium et de bismuth - Sels de lithium, de strontium et de cérium - Sels de mercure - Sels d’argent et d’or - Sels de manganèse, manganates et permanganate de potassium - Sels de chrome, chromates et dichromates - Sels de vanadium - Sels de titane - Sels de molybdène - Sels de tungstène - Sels d’antimoine - Arséniates et arséniures - Autres types de sels minéraux
- 12.4. Réactions avec l’acide nitrique fumant.. 189
- 12.5. Réactions simples avec des substances organiques. 192
Naphtaline - Aldehyde formique ou formol - Phénol - Résorcine - Camphre - Térébenthine - Acide oxalique - Tannin ou acide tannique - Acide picrique - Acide pyrogallique - Acide tartrique - Acide lactique - Acide benzoïque - Acide salicylique - Indigo et carmin d’indigo - Aniline - Hydroquinone - Fuschine - Albumine - Thymol - Autres substances organiques
- 12.6. Quelques expériences particulières.. 202
- 12.7. Réactions spectaculaires.. 204
- 12.8. Sources de feu ou explosions. 208

- 13. REACTIONS PHOTOCHIMIQUES. 215

- 14. REACTIONS A CHAUD AVEC AU MOINS UN LIQUIDE. 216
- 14.1. Réactions avec des métaux ou des métalloïdes. 216
Fer, zinc, cuivre, étain, plomb - Magnésium, aluminium - Chrome - Mercure - Titane - Molybdène - Tungstène - Bore et bismuth - Antimoine
- 14.2. Réactions avec des non-métaux. 219
- 14.3. Réactions avec des halogènes et les halogénures. 222
- 14.4. Réactions avec des sels ou des acides minéraux.. 222
Sels de sodium, potassium, ammonium - Sels de fer, zinc, nickel - Sels de cuivre - Sels de magnésium - Sels de plomb, étain - Sels de manganèse, manganates et permanganate - Sels de chrome - Sels de molybdène, titane et vanadium - Sels de mercure, d’argent et d’or - Sels d’antimoine - Autres sels
- 14.5. Réactions avec des substances organiques. 233
Acide acétique - Acide lactique - Acide oxalique - Acide tartrique - Acide citrique - Acide picrique - Acide butyrique - Acide tannique - Saccharose/glucose - Phénol - Aldehyde formique ou formol - Thymol et menthol - Urée - Naphtaline - Camphre - Aniline - Résorcine - Autres.

- 15. DISTILLATIONS ET AUTRES OPERATIONS SEMBLABLES. 242
- 15.1. Les extractions.. 242
- 15.2. Les distillations.. 243
- 15.3. Mélanges avec alcools.. 244
- 15.3.1. Les esters parfumés. 244
- 15.3.2. Autres esters. 244
- 15.3.3. Préparation du chloroforme. 247
- 15.4. Mélanges sans alcool.. 247
- 15.5. Extraction des essences. 248
- 15.6. La chimie des parfums.. 249
- 15.7. Préparation du chlorure de chromyle et ses réactions.. 249

- 16. CHAUFFAGE DE SOLIDES. 222
- 16.1. Métaux et non métaux. 252
Sodium - Fer - Cuivre - Zinc - Plomb, étain - Magnésium - Aluminium - Chrome, titane, tungstène, molybdène, vanadium - Mercure - Soufre - Phosphore - Autres
- 16.2. Sels et acides minéraux divers. 259
Avec des acides minéraux - Avec des sels de sodium, potassium, ammonium et calcium - Avec des sels de fer, zinc, cuivre et plomb - Avec des sels de magnésium - Avec des sels de manganèse - Avec des sels de chrome - Avec des sels d’antimoine et d’arsenic - Avec des sels d’autres métaux
- 16.3. Substances organiques diverses.. 265

- 17. ELECTROLYSES.. 267

- 18. TROIS EXPERIENCES DE PHYSIQUE. 269

- 19. NETTOYAGE DE LA VERRERIE. 270

- 20. TABLEAU DE PRES DE 120 EXPERIENCES ANALYTIQUES. 272

- ADDITIF 1 : Comment plier les tubes en verre. 274
- ADDITIF 2 : Réaliser un circuit réfrigérant ou une trompe à eau consommant peu d'eau. 274
- ADDITIF 3 : Les degrés Baumé.. 275
- ADDITIF 4 : Les mélanges réfrigérants. 275

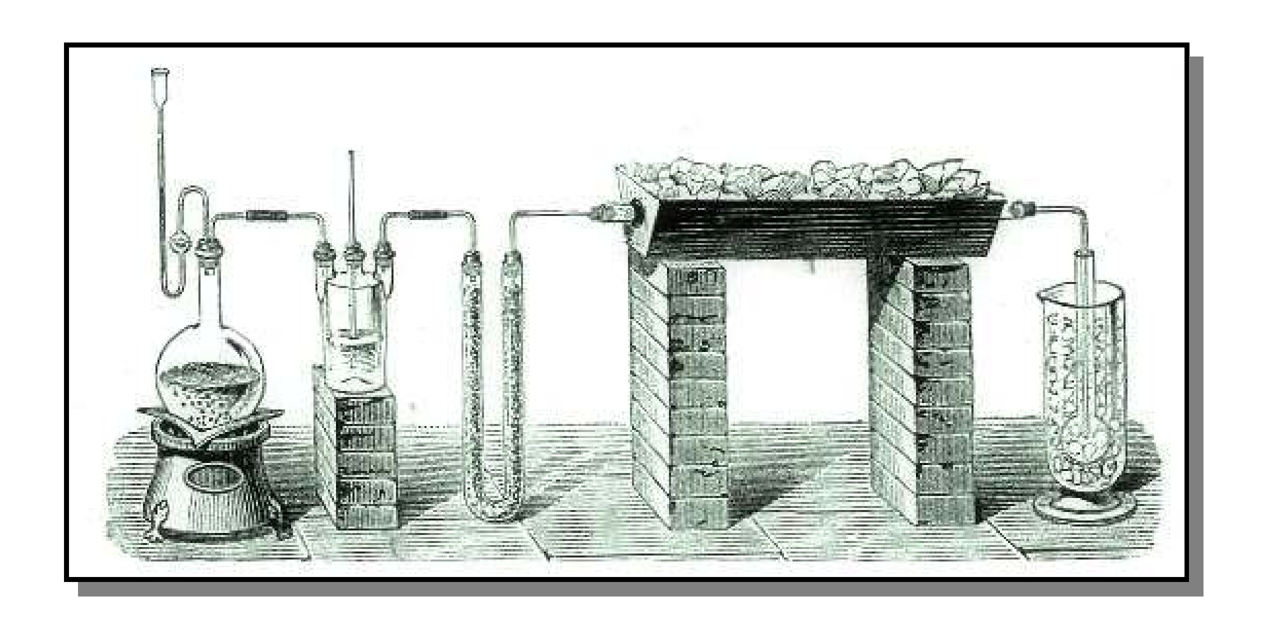
CONCLUSION. 277



PAGE BLANCHE



PAGE BLANCHE



En fonction de leur tempérament ou de leur curiosité intellectuelle, la chimie inquiète ou fascine les humains. Soit parce qu'elle est associée à des explosions ou des catastrophes industrielles, soit parce qu'elle évoque ces films de cinéma où l'on voit des montages complexes et fascinants dans lesquels des liquides colorés bouillonnent dans des verreries aux formes multiples.

Le présent guide a été conçu et réalisé afin de fournir, à ceux qui le souhaitent, une multitude de conseils pratiques à la fois pour entreprendre une foule d'expériences chimiques passionnantes mais aussi pour monter un petit laboratoire personnel.

A propos de l'auteur :

Né en 1952, il découvrit et apprit d'abord seul les rudiments de la chimie dès sa douzième année grâce au très célèbre *Traité élémentaire de chimie* de Troost et Péchard. Dès ses 14 ans il commença à acheter régulièrement du matériel pour monter un premier petit laboratoire amateur. A partir de ses 18 ans, les études, le mariage et deux déménagements le contraignirent à ranger son matériel dans des caisses pendant un bon nombre d'années. Il ne cessa cependant pas de poursuivre ses achats de matériel et de produits. C'est un peu avant d'atteindre la quarantaine qu'il put enfin recréer un laboratoire, beaucoup plus complet et sophistiqué que le premier, et y mener à bien bon nombre d'expériences au départ de descriptifs qu'il glana ici et là dans un grand nombre de cours universitaires, de traités et d'encyclopédies de chimie.